

QUANTITATIVE PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE- MASSENSPEKTROMETRIE-KOPPLUNG ZUR BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG VERNETZTER POLYMERE

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Matthäus Markus Mlynek, M. Sc.

aus Klosterbrück (Polen)

Referent:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Tag der Einreichung:	10. März 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	26. Mai 2014

Darmstadt 2014

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn im Zeitraum von November 2010 bis Dezember 2013 im Bereich Kunststoffe des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF (ehemaliges Deutsches Kunststoff-Institut) durchgeführt.

Teile der Arbeit wurden im Dezember 2011 in Form eines Zwischenberichts über die wissenschaftliche Arbeit im Forschungsstudium gemäß § 10 (4) a) der Studienordnung für das Promotionskolleg Chemie an der Technischen Universität Darmstadt veröffentlicht.¹ Die in dem Zwischenbericht beschriebenen Untersuchungen wurden zu Beginn der Promotion in der Zeit von November 2010 bis Juni 2011 durchgeführt und umfassten Teile der Experimente zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung unvernetzter Poly(meth)acrylate, nicht jedoch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von vernetzten Polymeren. Aus Gründen der Vollständigkeit sind die Ergebnisse in kürzerer Form auch in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Beim „19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis“ (Mai 2012 in Linz) wurden Teile der Ergebnisse aus dem gleichen Zeitraum in Form einer Posterpräsentation veröffentlicht.

Weiterhin wurden Ergebnisse dieser Arbeit im Abschlussbericht des AiF-Projektes veröffentlicht (FKZ: 8254 A; Projektleiter: Prof. Dr. Matthias Rehahn).

Abschließend sollen die Ergebnisse dieser Arbeit in Form zweier Publikationen im „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis“ veröffentlicht werden.

Danksagung

Ich möchte mich ganz besonders bei meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn, bedanken, für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, für das Bereitstellen dieses interessanten Themas und vor allem für das Vertrauen, das er mir bereits zu einem frühen Zeitpunkt meines Studiums entgegengebracht hat. Vielen Dank für Ihre Unterstützung in all den Jahren!

Ein riesengroßes Dankeschön gilt auch meinem Gruppenleiter, Herrn Dr. Wolfgang Radke, der mich während meiner gesamten Promotionszeit großartig unterstützt hat und immer offen für ausführliche und äußerst hilfreiche Diskussionen war. Als Motivator, Ideen- und Ratgeber war er maßgeblich am Gelingen dieser Arbeit beteiligt. Vielen Dank Wolfgang, mit Dir zusammenzuarbeiten hat mir immer sehr viel Spaß gemacht und ich könnte mir keinen besseren Chef vorstellen!

Bei Herrn Dr. Frank Malz möchte ich mich für die Durchführung der NMR-Messungen und die Unterstützung bei der Spektrenauswertung bedanken. Vielen Dank Frank, dafür, dass Du meine Proben trotz voller Auftragsbücher immer noch irgendwie kurzfristig einschieben konntest!

Für die tolle Arbeitsatmosphäre bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Freunden im Arbeitskreis. Vielen Dank für die zahlreichen interessanten fachlichen und persönlichen Unterhaltungen, für die gemeinsamen Abende und das tägliche gemeinsame Essen. Die Zeit mit Euch war immer eine willkommene Ablenkung vom Arbeitsalltag und ich werde Euch sicher sehr vermissen!

Bei Herrn Jeske und Herrn Dr. Weinhardt von Shimadzu möchte ich mich für die hilf- und lehrreiche Unterstützung bei Aufbau, Inbetriebnahme und vor allem Wartung der Py-GC/MS bedanken.

Bei Herrn Dr. Ziegler, Herrn Dr. Schäfer und Herrn Dr. Etz von Cytec bedanke ich mich für die Beratung hinsichtlich für mein Projekt geeigneter Harzsysteme und die Zurverfügungstellung der Muster.

Abschließend gilt mein Dank allen weiteren Personen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Mitarbeitern der IT-Abteilung, der Verwaltung und der Haustechnik.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	12
2.1	Analytische Methoden	12
2.1.1	Pyrolyse-GC/MS	12
2.1.2	NMR-Spektroskopie	20
2.1.3	Größenausschlusschromatographie	21
2.1.4	Thermogravimetrie	23
2.2	Pyrolysemechanismen	23
3	Ergebnisse und Diskussion	29
3.1	Lineare Poly(meth)acrylate	29
3.1.1	Charakterisierung der verwendeten Proben	29
3.1.2	P(MMA-co-nBMA)	32
3.1.2.1	Kalibrierung basierend auf Monomermischungen	34
3.1.2.2	Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends	37
3.1.3	P(MMA-co-tBMA)	41
3.1.3.1	Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends	44
3.1.3.2	Auswertung basierend auf Peakflächen von Isobuten	47
3.1.4	P(MMA-co-nBA)	51
3.1.4.1	Pyrolyse von PnBA bei verschiedenen Temperaturen	55
3.1.4.2	Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends	58
3.1.4.3	Kalibrierung bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C	66
3.1.4.4	Kalibrierung basierend auf Copolymeren	72
3.2	Vernetzte Poly(meth)acrylate	75
3.2.1	Charakterisierung der verwendeten Proben	75
3.2.2	Herstellung homogener Feststoffmischungen mit Hilfe einer Kryomühle	77
3.2.3	P(MMA-co-nBMA-co-EGDMA)	79
3.2.3.1	Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends	80
3.2.3.2	Bestimmung des Vernetzeranteils mittels Monomermischungen	86
3.2.3.3	Bestimmung des Vernetzeranteils mittels vernetzter Copolymere	88
3.2.4	P(MMA-co-nBMA-co-AMA)	92
3.2.4.1	Bestimmung der Anteile von MMA und nBMA	93
3.2.4.2	Bestimmung der Anteile von MMA und AMA	95

3.3 Vernetzte Phenol-Melaminharze	100
3.3.1 Charakterisierung der Proben	100
3.3.1.1 Phenolharz	100
3.3.1.2 Melaminharz	112
3.3.1.3 Vernetzte Phenol-Melaminharze	120
3.3.2 Kalibrierung basierend auf den unvernetzten Ausgangsharzen	121
3.3.3 Kalibrierung basierend auf Blends vernetzter Harze	126
3.3.4 Kalibrierung basierend auf Copolymeren	133
4 Zusammenfassung	137
5 Experimenteller Teil	142
5.1 Herstellung der Proben	142
5.2 Pyrolyse-GC/MS	143
5.3 ¹ H-NMR-Spektroskopie	145
5.4 Größenausschlusschromatographie	147
5.5 Thermogravimetrie	148
5.6 Kryomühle	148
6 Abkürzungsverzeichnis	149
7 Literaturverzeichnis	151

1 Einleitung

Steinzeit, Kupferzeit, Bronzezeit, Eisenzeit. Schon mehrfach benannten Historiker Epochen der Menschheitsgeschichte nach den Werkstoffen, die für diese prägend waren. Demnach könnte unsere Zeit eines Tages womöglich Kunststoffzeit oder Polymerzeit getauft werden, denn Kunststoffe prägen unsere Zeit wie kein anderes Material. Sie begegnen uns in nahezu allen Lebenssituationen. Das beginnt bei der Babyflasche, an der wir bereits nuckeln lange bevor wir ein Verständnis für unsere Umwelt entwickeln. Windeln enthalten hochgradig saugfähige Kunststoffpartikel und sind eine große Hilfe für unsere Eltern. Später spielen wir mit Bauklötzen oder Puppen aus Plastik, putzen uns mit einer Zahnbürste aus Kunststoff die Zähne, freuen uns über unser erstes Fahrrad, auf dem wir natürlich nur mit einem Kunststoffhelm fahren dürfen, und treten auf dem Pausenhof begeistert gegen einen Fußball aus Kunstleder oder Schaumstoff. Wenn wir älter sind fahren wir zum Einkaufen mit einem Auto, in welchem ebenfalls immer mehr Kunststoffe verarbeitet werden, weil sie leicht und im Vergleich zu anderen Materialien auch kostengünstig sind. Im Supermarkt nehmen wir in Kunststoff verpackte Waren aus dem Regal und stecken sie später in Plastikeinkaufstüten. Sogar bezahlen können wir heutzutage mit sogenanntem „Plastikgeld“.

In diesen Beispielen sind die Kunststoffe meist formgebend und ihre Anwesenheit ist offensichtlich. In anderen Bereichen werden Kunststoffe lediglich als Schutzschicht eingesetzt, verbinden als Klebstoffe Bauteile miteinander oder sind anderen Stoffen nur in Spuren beigemischt, um deren Eigenschaften dennoch maßgebend zu verändern. In Zukunft werden Kunststoffe vermutlich in noch mehr Bereiche vordringen, als sie es bis heute schon geschafft haben, denn sie sind flexibel einsetzbar und können unterschiedlichen Anforderungen maßgeschneidert angepasst werden.

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei Polymeren um Ketten oder dreidimensionale Strukturen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und weiteren organischen Elementen aufgebaut sind. Ausgangsprodukte zur Herstellung der Polymeren sind die Monomere, meist kleine Moleküle, die miteinander verknüpft werden. Die Eigenschaften der Polymeren hängen im Besonderen von der Struktur der eingesetzten Monomere und deren Verknüpfung ab. Häufig werden auch unterschiedliche Monomere kombiniert und weitere Zuschlagstoffe hinzugemischt, um die Eigenschaften der fertigen Bauteile zu optimieren.

Die Charakterisierung von Kunststoffen spielt sowohl bei der Entwicklung neuer Materialien als auch bei der Qualitätssicherung und der Fehlersuche eine entscheidende Rolle. Die Kombination verschiedenster analytischer Methoden ermöglicht heutzutage eine weitgehende Aufklärung des Aufbaus und der Struktur von Polymeren. Dabei sind die Kettenlängen bzw. das Molekulargewicht der Polymeren, sowie ihre chemische Zusammensetzung von großem Interesse. Bei unvernetzten und damit löslichen Polymeren kann die Zusammensetzung oftmals mittels NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz) bestimmt werden. Zur Bestimmung des Molekulargewichts verwendet man in der Regel die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC).

Oftmals sind Kunststoffe jedoch irreversibel vernetzt und dadurch unlöslich.² Beispielsweise werden für Kleber gerne vernetzende Polymere eingesetzt, wobei es sich häufig um Epoxidharze oder Acrylat-Kleber handelt. Im Automobilbau werden Harze auf Acrylatbasis als Lacke verwendet.^{3, 4} Diesen können beispielsweise Melaminharze beigegeben werden, sodass sich vernetzte Strukturen ausbilden.^{4, 5} In der Zahnmedizin werden vernetzte Methacrylate als Zahnersatzstoffe eingesetzt. Deren Eigenschaftsprofil hängt von der Zusammensetzung der verwendeten Monomeren und dem Vernetzungsgrad ab.⁶ Andere vernetzte Polymere werden beispielsweise im Bauwesen zur Herstellung von Rohren, Laminaten, Holzplatten oder Dämm- und Schaumstoffen eingesetzt.

Da vernetzte Polymere aufgrund ihrer Vernetzung unlöslich sind, können sie mit den beiden oben genannten Methoden nicht untersucht werden. Hier müssen Verfahren angewandt werden, bei denen ein Auflösen der Probe nicht notwendig ist. Ein Beispiel hierfür ist die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende Online-Kopplung von Pyrolyse, Gaschromatographie und Massenspektrometrie (Py-GC/MS).

Bei der Py-GC/MS wird die Probe zunächst durch hohe Temperaturen und unter inerten Bedingungen in verdampfbare Fragmente gespalten (pyrolysiert). Im Anschluss werden die entstandenen Produkte gaschromatographisch getrennt und schließlich im Massenspektrometer detektiert. Da die Probe in fester Form eingebracht werden kann, eignet sich die Py-GC/MS für die Charakterisierung sowohl löslicher als auch unlöslicher Proben. Das Massenspektrometer stellt dabei nicht nur Informationen hinsichtlich der Art der Probenbestandteile bereit, sondern auch über deren Anteile. Die Py-GC/MS kann somit bei qualitativen und quantitativen Fragestellungen genutzt werden.

Als erste im analytischen Sinne durchgeführte Pyrolyse wird oftmals die von WILLIAMS im Jahre 1862 beschriebene Analyse von Kautschuk genannt.⁷ Zu Beginn gab es bei der Pyrolyse jedoch nur geringe Fortschritte. Erst durch die Entwicklung der Gaschromatographie in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts, sowie deren Kopplung mit der Pyrolyse und der Massenspektrometrie, erreichte die Pyrolyse einen hohen Stellenwert innerhalb der analytischen Chemie.⁸

Im Jahre 1952 stellten JAMES und MARTIN die Methode der Gaschromatographie vor.⁹ Sie beschrieben damals die Trennung verschiedener Carbonsäuren und Amine. Die online-Kopplung der Pyrolyse mit der Gaschromatographie wurde erstmals 1959 unabhängig voneinander in drei Publikationen vorgestellt.¹⁰⁻¹² Im Jahre 1966 schließlich beschrieb die Arbeitsgruppe um SIMON die direkte Kopplung der Pyrolyse mit einem GC/MS-System und untersuchte verschiedene Aminosäuren.¹³

Seit diesen Entwicklungen wird die Py-GC/MS immer häufiger zur Charakterisierung von Proben aus unterschiedlichen Bereichen der Chemie eingesetzt. Einer der Schwerpunkte liegt hierbei in der Polymerchemie.¹⁴⁻¹⁷ Neben der qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Polymeren wurde der Fokus besonders auf Pyrolysemechanismen, die Ermittlung der Mikrostruktur, Endgruppenbestimmung und kinetische Aspekte der Pyrolyse gerichtet. So-

wohl die Gaschromatographie als auch die Massenspektrometrie wurden in dieser Zeit weiterentwickelt, was den Anwendungsbereich der Methode erweiterte.¹⁸ Inzwischen erreicht die Py-GC/MS eine sehr hohe Empfindlichkeit, die es erlaubt Spurenanalytik zu betreiben. Dadurch findet sie beispielsweise auch in der Forensik und der Mikrobiologie Anwendung.^{19, 20} Verglichen mit den qualitativen Untersuchungen an Polymeren wurde der Anwendung der Py-GC/MS zur quantitativen Zusammensetzungsbestimmung hingegen wenig Aufmerksamkeit gewidmet, weshalb auf diesem Gebiet noch umfangreicher Forschungsbedarf besteht. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über den aktuellen Stand der Forschung im Bereich der quantitativen Analyse an Polymeren mittels Pyrolyse gegeben werden.

Quantitative Pyrolyse in der Literatur

Quantitative Untersuchungen zur Pyrolyse von Polymeren wurden in der Literatur häufig beschrieben, jedoch handelt es sich dabei nur selten um Bestimmungen der Zusammensetzung von Copolymeren. In einer frühen Publikation auf diesem Gebiet berichtete STRASSBURGER²¹ über quantitative Untersuchungen an Poly(meth)acrylaten. Die Ausbeute an Acrylatmonomeren war hierbei in Copolymeren mit Methylmethacrylat signifikant höher als in den reinen Acrylathomopolymeren, was zur Unterscheidung von Homo- und Copolymeren genutzt werden konnte. Ähnliche Beobachtungen machte auch FERLAUTO²² bei Copolymeren aus Ethylacrylat und Methylmethacrylat. Zusätzlich zu den beiden Monomeren entstehen bei der Pyrolyse Nebenprodukte, wobei die Zusammensetzungen der entstehenden Produkte von der Mikrostruktur der Copolymeren abhängen. MCCORMICK²³ gelang die Unterscheidung von Homo- und Copolymeren aus verschiedenen (Meth)acrylaten und Styrol anhand einer quantitativen Bestimmung der Monomerausbeuten in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur. Hierbei zeigten die Ausbeuten aus Mischungen der Homopolymeren bei zwei unterschiedlichen Temperaturen Maxima, die Ausbeuten aus Copolymeren hingegen bei derselben Temperatur. Weitere Untersuchungen an Poly(meth)acrylaten beschrieben GATRELL²⁴ und HAKEN²⁵⁻²⁷, die ebenfalls höhere Wiederfindungsraten für die Methacrylate fanden als für die Acrylate.

Eine Quantifizierung der Zusammensetzung von Copolymeren aus Methacrylaten und Styrol wurde von EVANS²⁸ beschrieben. Bei diesen Copolymeren, die zusammensetzungsunabhängig unter Freisetzung der Monomeren pyrolysieren, konnten die Zusammensetzungen der Copolymeren anhand der Peakflächen der Monomeren berechnet werden. Die Übereinstimmung mit Referenzdaten aus NMR-Messungen war sehr gut. WANG²⁹ bestimmte in Copolymeren aus Methylmethacrylat und Styrol die Zusammensetzungen auf Grundlage der Monomerpeakflächen in guter Übereinstimmung zu Referenzdaten. Zudem konnten anhand der Verteilungen entstehender Di- und Trimere Rückschlüsse auf die Sequenzlängen in den Copolymeren gezogen werden. RAYNOR³⁰ ermittelte die Zusammensetzungen verschiedener Poly(meth)acrylate und erhielt gute Übereinstimmungen zu Referenzdaten. Zur Ermittlung von Responsefaktoren wurden Copolymere eingesetzt, die aus denselben Monomeren aufgebaut waren wie die zu untersuchende Probe, jedoch andere Zusammensetzungen aufwiesen.

OHTANI³¹ bestimmte die Zusammensetzungen von industriell eingesetzten Copolymeren aus sieben verschiedenen Methacrylaten, die Seitengruppen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen aufwiesen. Die erhaltenen Zusammensetzungen stimmten für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen sehr gut überein, wenn sowohl die entstehenden Monomere als auch die abgespaltenen Olefine berücksichtigt wurden. Ein Vergleich mit den tatsächlichen Zusammensetzungen fehlt jedoch. Die Zusammensetzungen von reinen Methacrylatcopolymeren konnte SENTHIL³² mit hoher Genauigkeit ermitteln, wobei ebenfalls entstehende Nebenprodukte berücksichtigt wurden. Die Monomeranteile wurden auf Basis der absoluten Peakflächen berechnet. Hierbei wurden unterschiedliche Responsefaktoren verwendet, die zuvor bestimmt wurden. Bei Copolymeren, die Acrylate enthielten, waren die Übereinstimmungen mit Referenzdaten hingegen nicht gut. Die relativen Abweichungen betrugen bis zu fünfzig Prozent. MAO³³ bestimmte Zusammensetzungen von Copolymeren aus Ethylacrylat und Butylmethacrylat sowie von Terpolymeren, die Styrol enthielten, auf Basis der sogenannten „effective carbon number“. Diese ermöglichen die Berechnung relativer Responsefaktoren bei Einsatz eines Flammenionisationsdetektors. Da alle Haupt- und Nebenprodukte auf diese Weise mit den entsprechenden Korrekturfaktoren berücksichtigt werden konnten, waren die Übereinstimmungen mit Referenzdaten überwiegend gut bis sehr gut.

WAMPLER³⁴ untersuchte statistische Copolymere aus Ethylen und Propylen und konnte zeigen, dass ein direkter Zusammenhang der Flächenverhältnisse von Hexen (Ethylentriemer) und Dimethylhepten (Propylentriemer) zu der Zusammensetzung der Copolymeren besteht. Damit ließen sich die jeweiligen Anteile ermitteln. Es wurde jedoch keine Bestimmung der Zusammensetzung beschrieben. WANG³⁵ ermittelte die Zusammensetzungen solcher Copolymere. Hierfür wurden die mittleren Sequenzlängen von Ethylen und Propylen berechnet. Die Übereinstimmungen mit Referenzdaten waren größtenteils sehr gut. Dies kann vermutlich auf den rein statistischen Abbau der Copolymeren in der Pyrolyse zurückgeführt werden.

Im Bereich vernetzter Polymere beziehen sich zahlreiche Veröffentlichungen auf natürliche Polymere und Kautschuke. So beschrieb etwa KRISHEN^{36, 37} die quantitative Zusammensetzungsbestimmung in Blends aus Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) und weiteren Kautschuken sowie in vernetzten Copolymeren. Durch Zuordnung spezifischer Pyrolyseprodukte zu den jeweiligen Kautschuken gelang auf Basis der korrespondierenden vernetzten Compounds eine verlässliche Anteilsbestimmung. LEE³⁸ untersuchte Blends aus NR, SBR und Butadien-Kautschuk (BR) und konnte die jeweiligen Anteile mit einer Abweichung von bis zu etwa fünf Prozent (absolut) zu den tatsächlichen Anteilen ermitteln.

Den Vernetzungsgrad eines Polybutadien-Kautschuks untersuchte NAKAGAWA³⁹. Anhand der Menge verschiedener Schwefelverbindungen, die bei der Pyrolyse freigesetzt werden, konnte eine Korrelation zur Aushärtezeit hergestellt werden. Die Menge dieser Verbindungen blieb ab einer Aushärtezeit von zwanzig Minuten konstant, was darauf schließen lässt, dass der Aushärteprozess nach dieser Zeit abgeschlossen war. Den Vernetzungsgrad in Epoxidharzen

konnte NAKAGAWA⁴⁰ auf ähnliche Weise charakterisieren. Die Mengen an durch Pyrolyse freigesetzten Epoxidgruppen korrelierten sowohl mit der Menge des eingesetzten Katalysators während der Aushärtung als auch mit der Aushärtezeit. Mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmte Glasübergangstemperaturen stützten die durch Pyrolyse ermittelten Vernetzungsgrade. In vernetzten Copolymeren aus Styrol und Divinylbenzol fand NAKAGAWA⁴¹ einen linearen Zusammenhang zwischen den Peakflächen von Divinylbenzol und dessen Anteil im Copolymeren. Somit ließe sich die Zusammensetzung solcher Copolymere bestimmen. MACLEOD⁴ bestimmte die Zusammensetzungen industrieller vernetzter Poly(meth)acrylate. Aufgrund des Einflusses durch die Mikrostruktur wurde ein Modellsystem bekannter Zusammensetzung hergestellt, mit dessen Hilfe Korrekturfaktoren ermittelt wurden. Für die industriellen Copolymere wurden zwar Zusammensetzungen angegeben, es ist jedoch unsicher, ob diese mit den tatsächlichen Zusammensetzungen übereinstimmen. Je stärker sich die industriellen Polymere vom Modellsystem unterscheiden, desto größer können die Abweichungen sein.

Die Zusammensetzungsbestimmung in einem (Meth)acrylatcopolymeren, das aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Butylacrylat (nBA) und Ethylmethacrylat (EMA) bestand und mit einem Butoxy-Melaminharz vernetzt war, wurde von YAMAGUCHI⁵ beschrieben. Zwar beeinflusste der Vernetzungsgrad nicht das Peakflächenverhältnis der freigesetzten Monomeren nBA und EMA, wohl aber das Verhältnis von HEMA und EMA. Dies wurde auf eine Reaktion der OH-Gruppe des HEMA mit dem Melaminharz während der Aushärtung zurückgeführt, in deren Folge HEMA bei der Pyrolyse nicht mehr freigesetzt werden kann. Deshalb konnte die Peakfläche von HEMA nicht für die Ermittlung der Zusammensetzung verwendet werden. Diese gelang jedoch durch eine Korrelation des Flächenverhältnisses des nBA-Monomeren zum nBA-Dimeren mit dem nBA-Anteil des Copolymeren. Hierbei kamen Korrekturfaktoren zum Einsatz, die auf Copolymeren bekannter Zusammensetzung basierten. Die Anteile von EMA und HEMA ergaben sich schließlich aus dem Peakflächenverhältnis von nBA zu EMA, bzw. aus dem dann verbliebenen Rest.

Über die Zusammensetzungsbestimmung UV-gehärteter Acrylatharze berichtete MATSUBARA⁴². Diese wurde aus mono- bis hexafunktionalen Acrylaten sowie zwei unterschiedlichen Photoinitiatoren hergestellt. Bei der Pyrolyse wurde Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zugesetzt, um eine Derivatisierung der Pyrolyseprodukte zu erreichen und unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern. Die Zusammensetzungen wurden aus den Peakflächenverhältnissen der charakteristischen Pyrolyseprodukte berechnet und waren in guter Übereinstimmung zu den Referenzdaten. In weiteren Publikationen beschrieb MATSUBARA^{43, 44} die Bestimmung des Vernetzungsgrades in UV-gehärteten Acrylatharzen. Für eine effektivere Reaktion mit TMAH wurden die Polymere mit einer Kryomühle zu feinen Pulvern gemahlen. Anhand der Peakflächen des Methylacrylats, welches aus unreaktierten Acryloyl-Gruppen freigesetzt wird, konnten die Vernetzungsgrade ermittelt werden.

WANG⁴⁵ untersuchte aus drei Komponenten aufgebaute vernetzte Poly(benzoxazine). Zwar eigneten sich mehrere Pyrolyseprodukte für quantitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Copolymeren, jedoch war eine Bestimmung des Vernetzungsgrades nicht möglich, da während der Pyrolyse eine Nachvernetzung der partiell vernetzten Proben stattfand und diese somit nicht von den zuvor schon vollständig vernetzten Proben unterschieden werden konnten. LYTLE⁴⁶ quantifizierte die gasförmigen Pyrolyseprodukte ausgehärteter Phenolharze, um Umweltgefährdungen abzuschätzen. Die Mengen der entstehenden Produkte hingen sowohl von der Pyrolysetemperatur als auch von der Pyrolysedauer ab. Die Umsätze waren hierbei vergleichbar mit den Umsätzen in begleitenden thermogravimetrischen Messungen.

Insgesamt ist in diesem Überblick deutlich geworden, dass die Pyrolyse bereits regelmäßig zur Charakterisierung von Polymeren eingesetzt wurde. Im Bereich der quantitativen Analyse wurden häufig die Mengen der entstehenden Pyrolyseprodukte ermittelt und daraus Rückschlüsse auf die Zusammensetzung oder den Vernetzungsgrad gezogen. Dabei fehlten jedoch oftmals Angaben der tatsächlichen Copolymeranteile oder es wurden lediglich Tendenzen beschrieben. Nur in einigen wenigen Fällen wurden Zusammensetzungsbestimmungen durchgeführt und die Ergebnisse mit den tatsächlichen Zusammensetzungen abgeglichen. Insbesondere die Mikrostruktur von Copolymeren scheint erheblichen Einfluss auf die Pyrolyse und damit die Bestimmung der Anteile zu haben. Einzig bei Copolymeren, die vollständig unter Freisetzung der beteiligten Monomeren pyrolysieren, wurden sehr gute Übereinstimmungen mit Referenzdaten erhalten. Daneben konnten bei Copolymeren, die in der Pyrolyse unter Oligomerenabspaltung reagieren, aus den mittleren Sequenzlängen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden. Zusammensetzungen von Copolymeren, deren Pyrolyse durch die Mikrostruktur beeinflusst wird, konnten nur mit Hilfe von Korrekturfaktoren ermittelt werden, die aus Messungen mit Copolymeren bekannter Zusammensetzung erhalten wurden. Hierbei waren die Übereinstimmungen mit Referenzdaten meist dennoch erheblich schlechter als bei Copolymeren, die keinen Einfluss aufgrund der Mikrostruktur zeigen.

Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung von Kalibriermethoden, die die Quantifizierung der Zusammensetzungen von Copolymeren mittels Py-GC/MS ermöglichen. Weiterhin sollte ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge, die bei der quantitativen Analyse von Copolymeren auftreten, erreicht werden. Deshalb wurden Polymersysteme untersucht, die unterschiedliche strukturelle Merkmale aufweisen. Dabei wurde die Komplexität der Systeme schrittweise gesteigert, sodass die daraus resultierenden Einflüsse bewertet werden konnten. Damit wird eine Lücke bei den bisher beschriebenen stichprobenartigen Zusammensetzungsbestimmungen geschlossen.

Für die Lösung dieser Aufgabe wurden zunächst Copolymere unterschiedlicher Kombinationen der in Abbildung 1.1 dargestellten (Meth)acrylate eingesetzt: Methylmethacrylat (MMA), n-Butylmethacrylat (nBMA), *tert*-Butylmethacrylat (tBMA), n-Butylacrylat (nBA), Ethylen-

glycoldimethacrylat (EGDMA) und Allylmethacrylat (AMA). Aus diesen Monomeren lassen sich sowohl lineare als auch vernetzte Polymere herstellen. Die Synthese der Proben erfolgte durch radikalische Polymerisation, sodass statistisch verteilte Copolymere erhalten wurden.

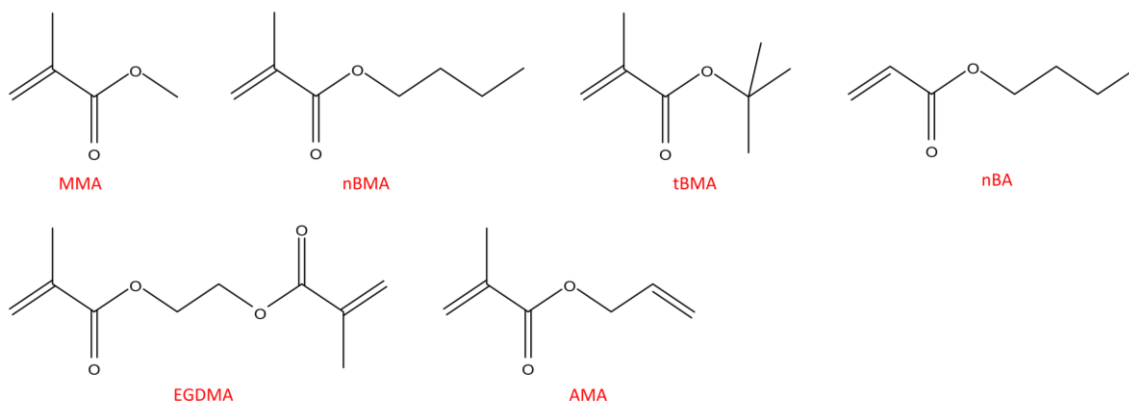


Abbildung 1.1: In dieser Arbeit verwendete (Meth)acrylat-Monomere.

Im ersten Teil der Arbeit standen unvernetzte Poly(meth)acrylate im Fokus, an denen zunächst die Auswirkungen unterschiedlicher Monomerstrukturen und der Polymermikrostruktur auf die Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren untersucht wurden. Sie bieten eine leichte Handhabe, da sie löslich sind und dadurch gut homogenisiert werden können. Eingesetzt wurden hierbei Copolymere aus MMA und nBMA, MMA und tBMA sowie MMA und nBA.

Anschließend wurden vernetzte Poly(meth)acrylate eingesetzt. Bei diesen Untersuchungen stand vor allem im Vordergrund, wie die Vernetzung die Bestimmung der Zusammensetzung beeinflusst und ob es möglich ist, in vernetzten Polymeren den Vernetzeranteil zu quantifizieren. Diese Polymere können aufgrund ihrer Vernetzung lediglich in fester Form analysiert werden. Vernetzte Strukturen wurden durch Copolymerisation mit EGDMA oder AMA erhalten, wobei der Unterschied aus den jeweils enthaltenen reaktiven Gruppen resultiert. Während es sich bei EGDMA um ein symmetrisches Monomer mit zwei Methacrylatgruppen handelt, besitzt AMA eine Methacrylat und eine Allylgruppe. Diese weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf und werden somit unterschiedlich stark in die Netzwerkstruktur eingebaut. Die Methacrylatgruppe zeigt hierbei eine höhere Reaktivität als die Allylgruppe.⁴⁷

Im Anschluss an die vernetzten (Meth)acrylatcopolymere wurden am Ende dieser Arbeit auch vernetzte Phenol-Melaminharze untersucht. Phenol und Melamin können mit Formaldehyd reagieren und dabei Netzwerkstrukturen aufbauen. Am Phenol kann Formaldehyd hierbei in Ortho- oder Parastellung zur OH-Gruppe addieren. Beim Melamin erfolgt die Reaktion an den Amingruppen. Bei der Reaktion bilden sich Methylolgruppen ($R-CH_2-OH$) aus, die anschließend über eine Kondensationsreaktion weiterreagieren können und dabei ein Netzwerk aufbauen. Beim Phenol sind somit bis zu drei Verknüpfungspunkte möglich und beim Melamin bis zu sechs (Abbildung 1.2).

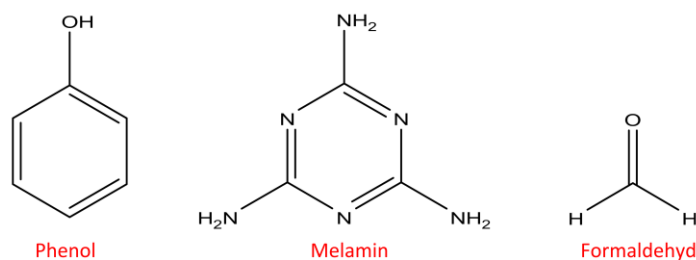


Abbildung 1.2: Chemische Strukturformeln von Phenol, Melamin und Formaldehyd.

Zwischen den Phenol- und den Melaminringen befinden sich nach der Aushärtung Methylen- oder Dimethyletherbrücken, je nachdem, ob die Kondensationsreaktion zwischen einer Methylolgruppe und einem Amin- bzw. Phenolproton oder zwischen zwei Methylolgruppen stattfand. Welche Reaktion bevorzugt stattfindet hängt vom pH-Wert ab, bei dem der Aushärteprozess durchgeführt wird.^{48, 49} Aus Dimethyletherbrücken kann bei erhöhten Temperaturen nachträglich Formaldehyd abgespalten werden, sodass Methylenbrücken entstehen.⁵⁰

Aufgrund der Vielzahl möglicher Pyrolyseprodukte und einer starken Vernetzung war bei diesen Proben mit der höchsten Komplexität zu rechnen. Die Übertragbarkeit der zuvor entwickelten Methoden auf dieses Harzsystem sowie mögliche Gemeinsamkeiten oder Gegensätze zu den (Meth)acrylatsystemen sollten hierbei bewertet werden. In den folgenden Abschnitten werden die in der Literatur beschriebenen Aspekte der Pyrolyse der in dieser Arbeit eingesetzten Copolymere zusammengefasst.

P(MMA-co-nBMA)

Bei der Pyrolyse reagiert Polymethylmethacrylat (PMMA) unter Abspaltung von MMA-Monomeren ohne die Bildung nennenswerter Nebenprodukte und kann somit eindeutig identifiziert werden.^{12, 51} Die Wiederfindungsraten des Monomeren werden mit 92 bis 98 Prozent angegeben.¹⁹ Ebenso findet auch bei Poly-n-butylmethacrylat (PnBMA) im Wesentlichen eine Depolymerisation statt. Mit Wiederfindungsraten von 93 bis 95 Prozent liegen die Ausbeuten im selben Bereich wie bei PMMA. Copolymere aus MMA und nBMA reagieren auf die gleiche Weise, was bereits zur Bestimmung der Zusammensetzung solcher Copolymere genutzt wurde.³² Allerdings kann es durch die Butylgruppe auch zu Nebenreaktionen kommen, bei denen etwa Buten oder Butanol abgespalten werden. Dies ist der Fall bei niedrigen Pyrolysetemperaturen von 250°C, bei denen die Depolymerisationsreaktion und die Spaltung der Estergruppe in Konkurrenz stehen.⁵²

P(MMA-co-tBMA)

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Polymeren neigen Polymere mit *tert*-Butylgruppen sehr stark zur Abspaltung der Seitengruppe. Dadurch wird bei der Pyrolyse Isobuten freigesetzt.⁵³⁻⁵⁶ Der Grund für die Abspaltung von Isobuten hängt mit der hohen Anzahl an β -H-Atomen

men in der *tert*-Butylgruppe zusammen, von denen eines während der Abspaltung auf den Carbonylsauerstoff übertragen wird.⁵⁷ Auch bei anderen Polymethacrylaten mit einer hohen Anzahl an β -H-Atomen, wie etwa bei Poly-*sec*-butylmethacrylat, kann dieser Effekt beobachtet werden.⁵⁸ Durch die nahezu quantitative Abspaltung von Isobuten bildet sich aus Poly-*tert*-butylmethacrylat (PtBMA) während der Pyrolyse als Zwischenprodukt die Polymethacrylsäure⁵⁶, aus der durch Depolymerisation monomere Methacrylsäure freigesetzt werden kann. Durch Wasserabspaltung können aus der Polymethacrylsäure jedoch zunächst auch Anhydride entstehen⁵⁹, die die Depolymerisationsreaktion blockieren.⁵⁶ Anschließend werden Ketone sowie aromatische oder zyklische Strukturen gebildet und CO₂ freigesetzt.⁶⁰ Auch intermolekulare Reaktionen sind möglich, aus denen vernetzte Strukturen hervorgehen.^{55, 61}

P(MMA-co-nBA)

Bei der Pyrolyse von Poly-n-butylacrylat (PnBA) wird eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte freigesetzt. Neben Buten und Butanol, die auf die Seitengruppe zurückzuführen sind, findet man auch CO₂, das nBA-Monomer sowie niedermolekulare Oligomere und einige weitere Produkte.^{57, 62-64} Entscheidenden Einfluss auf den Fortgang der Pyrolyse und damit auf die Zusammensetzung der entstehenden Produkte hat hierbei die Pyrolysetemperatur.³

In Copolymeren aus Acrylaten und Methacrylaten konnten die gleichen Pyrolyseprodukte identifiziert werden, wie bei Homopolymeren, es wurde jedoch festgestellt, dass die Mikrostruktur der Copolymeren einen Einfluss auf die relativen Anteile der aus den Acrylateinheiten entstehenden Produkte hat.^{22, 24, 65, 66} Auch die Wiederfindungsraten der Methacrylatmonomeren hängen von der Zusammensetzung der Copolymeren ab und sind in den Copolymeren geringer als bei den Homopolymeren.^{4, 23, 65, 67} GRASSIE und FORTUNE untersuchten Copolymere aus MMA und nBA.⁶⁸⁻⁷¹ Sie erkannten Abhängigkeiten der entstehenden Pyrolyseprodukte sowohl von der Zusammensetzung der Copolymeren als auch von der Pyrolysetemperatur. So fanden sich in Copolymeren mit hohen Acrylatanteilen größere Mengen an Oligomeren, während bei Copolymeren mit hohem Methacrylatanteil diese Abbauprodukte nur in geringem Maße vorlagen. Gleiches gilt auch für CO₂ und Buten, deren Anteil zudem mit der Pyrolysetemperatur ansteigt. Der Anteil von Butanol an den Pyrolyseprodukten hing hingegen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch von der Sequenzlänge der Acrylatbausteine. Dies belegt einen Einfluss der Mikrostruktur auf die Zusammensetzung der entstehenden Pyrolyseprodukte. Auch die Abspaltung des nBA-Monomeren wird durch die Mikrostruktur beeinflusst. Der höchste Anteil wurde bei Copolymeren mit fünfzig Prozent Acrylatanteil gefunden, bei höheren und niedrigeren Acrylatanteilen sank die Ausbeute hingegen. Die Pyrolyse von Copolymeren aus MMA und nBA wird demnach maßgeblich von der Mikrostruktur und der Temperatur beeinflusst.

Vernetzte Poly(meth)acrylate

EGDMA besitzt zwei Methacrylatgruppen und zeigt bei der Pyrolyse ebenso wie PMMA überwiegend einen Unzip-Mechanismus, der zur Freisetzung des Monomeren führt.⁷² Allerdings muss zur Freisetzung des Monomeren die β -Spaltung zwei Mal erfolgen. Darüber hinaus kann es auch zu Spaltreaktionen kommen, die zu niedermolekularen Nebenprodukten führen.⁷²

Bei AMA sind eine Methacrylatgruppe und eine Allylgruppe enthalten. Trotz der unterschiedlichen chemischen Struktur reagiert AMA bei der Pyrolyse analog zu EGDMA überwiegend unter Depolymerisation, die zur Freisetzung des Monomeren führt. Daneben wurden jedoch auch einige Nebenprodukte gefunden, die auf eine Spaltung der Seitengruppe hindeuten.^{73, 74}

Im Hinblick auf die Freisetzung des Monomeren ergeben sich durch die Allylgruppe Unterschiede zum EGDMA, da bei Rückbildung der Allylgruppe ein sekundäres Radikal als Zwischenstufe entsteht, während die Rückbildung der Methacrylatgruppe über ein tertiäres Radikal erfolgt. Abbildung 1.3 veranschaulicht einen Vergleich der strukturellen Verknüpfung bei Einbau eines EGDMA und eines AMA in ein PMMA-Netzwerk.

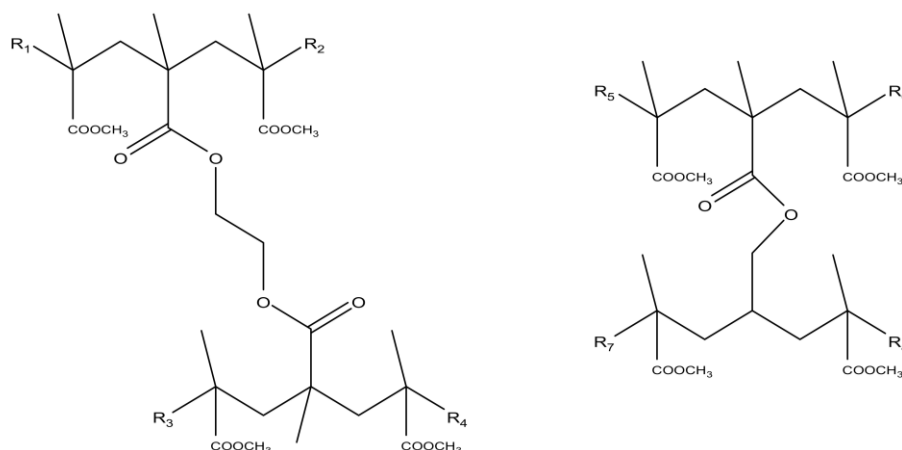


Abbildung 1.3: Vergleich der Verknüpfung durch EGDMA (links) und AMA (rechts).

Vernetzte Phenol-Melaminharze

In Abbildung 1.4 ist ein Ausschnitt eines vernetzten Phenol-Melaminharzes gezeigt, in dem die vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten von Phenol und Melamin deutlich werden. Diese resultieren aus den drei möglichen Verknüpfungspunkten beim Phenol und den sechs beim Melamin, sowie aus der unterschiedlichen Anordnung der Ringe zueinander.

Bei der Pyrolyse von Phenolharzen werden zahlreiche unterschiedliche Produkte freigesetzt. Darunter sind vor allem Phenol und ein- bis dreifach methylierte Phenole sowie Strukturen, die zwei oder mehr Phenolringe enthalten.^{75, 76} Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hängt hierbei von der Heizrate und der Endtemperatur ab.⁷⁷

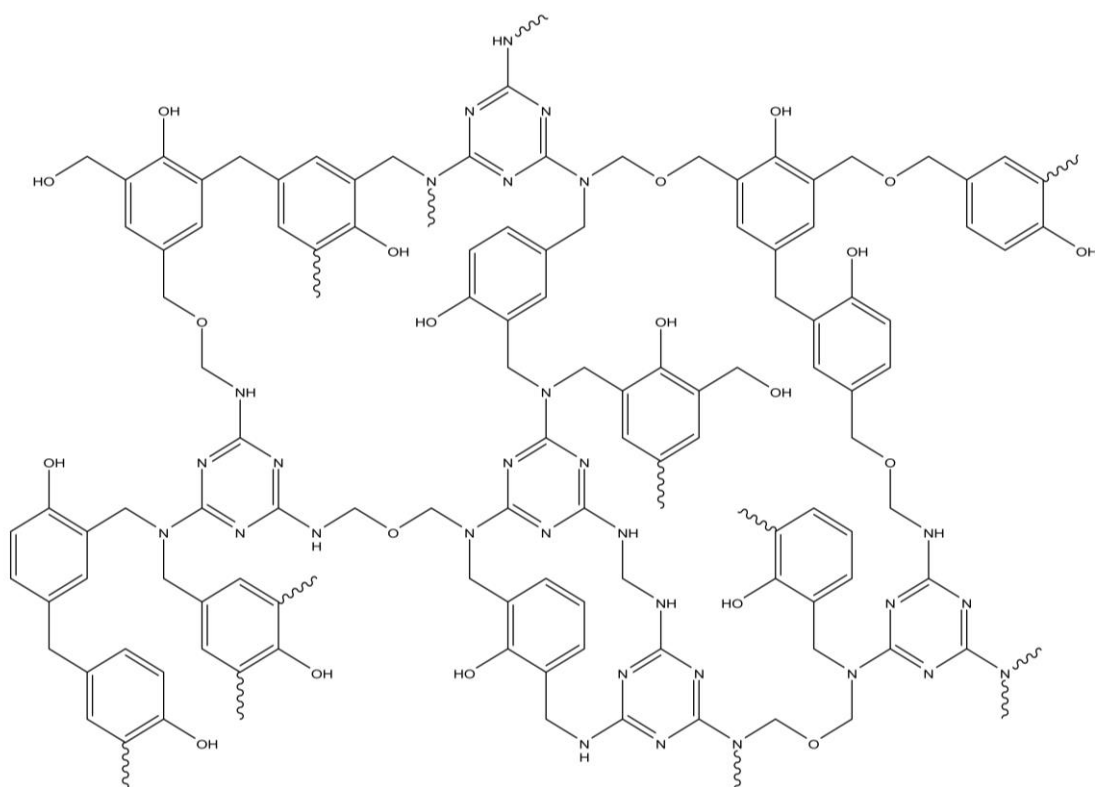


Abbildung 1.4: Ausschnitt eines vernetzten Phenol-Melaminharzes.

Die thermische Spaltung findet bevorzugt an den Methylenbrücken statt und führt so maßgeblich zum Abbau des Polymernetzwerks.⁷⁸ Während der Pyrolyse kann es jedoch auch zur Bildung und anschließenden Spaltung neuer Vernetzungspunkte kommen, beispielsweise zwischen Hydroxyl- und Methylengruppen.^{78, 79} Die Positionen der Methylgruppen in den Pyrolyseprodukten lassen Rückschlüsse auf die Struktur des vernetzten Harzes zu und ermöglichen eine Unterscheidung zwischen auf unterschiedlichen Phenolderivaten basierenden Polymeren.⁸⁰⁻⁸² Allerdings verläuft die Pyrolyse eines Phenolharzes nicht vollständig, sodass ein beträchtlicher Anteil an Ruß gebildet wird.⁸³ Dieser Teil des Polymeren kann somit bei Py-GC/MS-Messungen unter inerten Bedingungen nicht berücksichtigt werden. Es handelt sich hierbei um kondensierte aromatische Strukturen, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff aufgebaut sind.⁷⁹

Die Pyrolyse von Melaminharzen führt zur Freisetzung von methylierten Melaminen. Der Melaminring kann jedoch auch gespalten werden.⁸⁴ Als Nebenprodukte können unter anderem Methan, Formaldehyd, Wasser, Ammoniak, Cyanwasserstoff und weitere stickstoffhaltige Substanzen entstehen.⁸⁵

2 Theoretischer Teil

2.1 Analytische Methoden

2.1.1 Pyrolyse-GC/MS

Die gekoppelte Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie kombiniert drei unterschiedliche Prozesse. Im ersten Schritt, der Pyrolyse, wird die zu untersuchende Probe bei hohen Temperaturen und in der Regel unter inerten Bedingungen in kleine Fragmente gespalten. Die Bedingungen hierfür sollten so gewählt werden, dass die entstehenden Fragmente verdampfen können. Die Pyrolyseprodukte werden anschließend in einem Gaschromatographen getrennt und im Massenspektrometer detektiert. Die so erhaltenen Daten lassen sich qualitativ und quantitativ auswerten.

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Pyrolyse-GC/MS-Apparatur. Darin sind neben den drei Hauptbestandteilen, dem Pyrolyseofen, dem Gaschromatographen und dem Massenspektrometer, weitere wesentliche Komponenten des Messsystems enthalten.

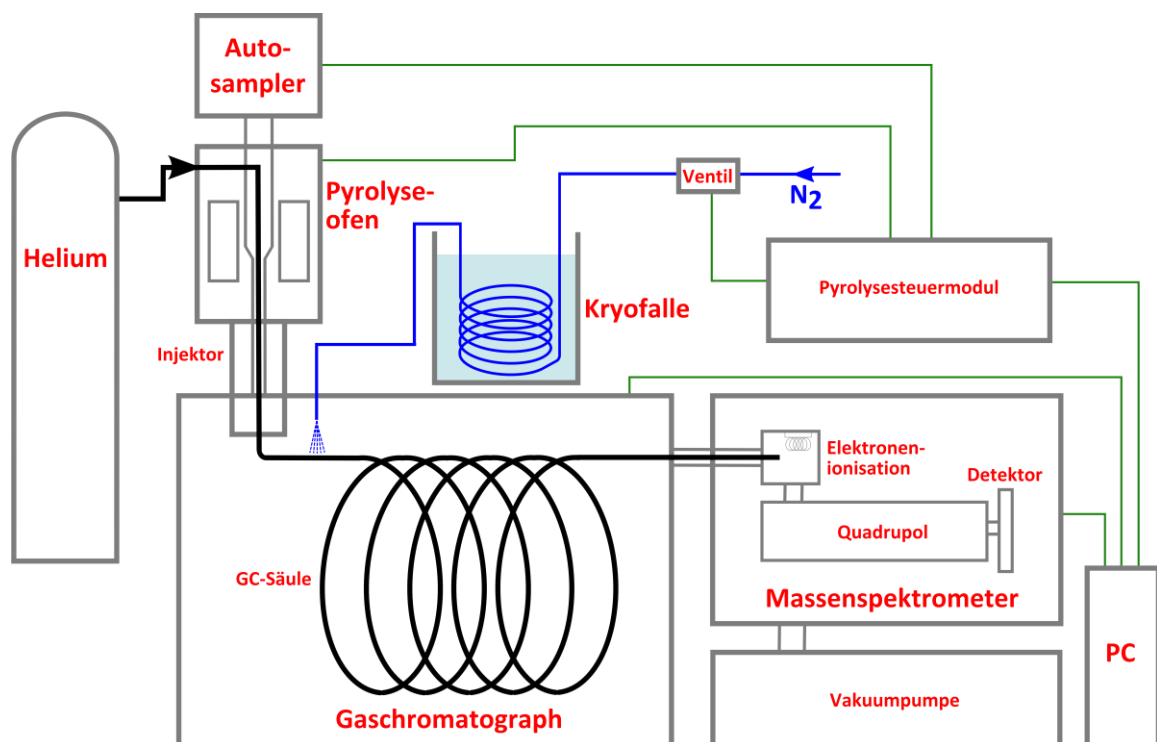


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verwendeten Pyrolyse-GC/MS-Apparatur.

Oberhalb des Pyrolyseofens ist ein Autosampler angebracht, in dem bis zu 48 Edelstahlproben Tiegel bereitgestellt werden können. Bei Beginn der Messung fällt der Tiegel mit der Probe in den vorgeheizten Pyrolyseofen. Dort pyrolysiert die Probe und die entstehenden Pyrolyseprodukte werden vom Helium-Gasstrom (schwarz) über den Injektor auf die GC-Säule gespült. Diese befindet sich in einem programmierbaren Ofen. Die Temperatur des Ofens liegt

zu Beginn der Messung etwas oberhalb der Raumtemperatur und steigt im Verlauf der Messung entsprechend dem vordefinierten Heizprogramm an. Auf der GC-Säule erfolgt die Trennung der entstandenen Produkte, die im Wesentlichen auf Unterschieden der Siedepunkte und auf Wechselwirkungen mit der Säulenbeschichtung (stationäre Phase) basiert. Während der Pyrolyse kann das Anfangsstück der GC-Säule mit Hilfe einer Kryofalle auf eine Temperatur von -196°C gekühlt werden. Hierzu strömt gasförmiger Stickstoff (blau) durch eine Gasleitung, die sich in einem Behälter mit flüssigem Stickstoff befindet, kühlt dabei ab und sprüht schließlich auf den Anfang der GC-Säule. Dies führt zu einer Fokussierung der Pyrolyseprodukte und macht sich in schmalere Signalen und einer besseren Auftrennung bemerkbar.

Am Ende der GC-Säule gelangen die aufgetrennten Pyrolyseprodukte zur Ionisationskammer, in der sie mit Hilfe eines Elektronenstrahls ionisiert und fragmentiert werden. Die entstandenen geladenen Fragmente lassen sich mit Hilfe eines Quadrupol-Analysators selektieren und werden anschließend detektiert. Die Daten werden auf einem PC gespeichert, mit dem gleichzeitig auch die Steuerung aller Komponenten erfolgt (grün: Datenverbindungskabel). Im gesamten Massenspektrometer herrschen dabei Vakuumbedingungen, die mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe erreicht werden.

Durch Auftragung der Signalintensität in Abhängigkeit der Zeit erhält man Chromatogramme, die Informationen über die Art und Menge der entstandenen Pyrolyseprodukte sowie deren Elutionszeitpunkt enthalten. Sie werden als Pyrogramme bezeichnet.

Pyrolyse

Die Pyrolyse ist das Kernstück der Methode und deshalb ausschlaggebend für die Qualität der Ergebnisse. Die Zersetzung der Probe findet in der Regel unter inerten Bedingungen statt. Wichtig sind hierbei vor allem eine hohe Heizrate und eine präzise Endtemperatur. Diese verhindern ungewünschte Fragmentierung bei niedrigeren als der eingestellten Pyrolysetemperatur und gewährleisten eine gute Reproduzierbarkeit im Hinblick auf Art und Menge der entstehenden Pyrolyseprodukte. Da bei der Py-GC/MS aufgrund der hohen Messempfindlichkeit in der Regel sehr geringe Probenmengen im Bereich weniger Mikrogramm für die Analyse ausreichen, sind die genannten Bedingungen gut realisierbar. Die Probe kann sich innerhalb weniger Millisekunden vollständig auf die eingestellte Temperatur erhitzen, wodurch der maximale Temperaturgradient innerhalb der Probe gering ist.

Für die Durchführung der Pyrolyse stehen unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Beispielsweise kann die Probe auf einen Heizdraht aufgetragen werden, der entweder durch Anlegen eines Stromes oder durch Induktion erhitzt wird.¹⁹ Die Ofenpyrolyse stellt ebenfalls ein gängiges Verfahren dar und wurde bei dem in dieser Arbeit verwendeten Py-GC/MS-System eingesetzt. Ein isothermer Heizofen wird vor der Messung auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Probe wird in einem Tiegel in das System eingebracht. Da dabei stets etwas Luft in das System gelangt und die Pyrolyse unter inerten Bedingungen stattfinden soll, wird der Tiegel zunächst in einer kalten Zone oberhalb des Heizofens gehalten bis die ins

System eingedrungene Luft durch das nachströmende Trägergas (Helium) verdrängt ist. Anschließend fällt der Tiegel in die Heizzone und die entstehenden Pyrolyseprodukte werden vom Helium-Trägergasstrom aus der Pyrolysezone auf die GC-Säule transportiert. Dadurch können sekundäre Fragmentierungen weitgehend verhindert werden.¹⁹

Der Vorteil der Ofenpyrolyse liegt in der einfachen Handhabbarkeit. Sowohl feste als auch flüssige Proben können in Tiegeln vorbereitet und mit Hilfe eines Autosamplers automatisch abgearbeitet werden. Es kann jedoch auch eine manuelle Injektion mit Hilfe einer Mikroliter-spritze erfolgen. Dies bietet sich zum Beispiel bei leicht verdampfenden Proben an, die nicht in den Probentiegeln vorbereitet werden können. Verwendet man anstelle eines isothermen einen temperaturprogrammierbaren Ofen, kann auch das Verhalten einer Probe bei ansteigenden Temperaturen untersucht werden. Hierbei wird im Gaschromatographen keine Trennsäule eingesetzt, sondern eine kurze unbeschichtete Säule, die die Pyrolyseprodukte direkt zum Massenspektrometer leitet. Daneben können beim eingesetzten System auch zwei unterschiedliche definierte Pyrolysetemperaturen eingestellt werden (Double Shot), um etwa Additive oder Restlösungsmittel vor der eigentlichen Pyrolyse zu entfernen und dadurch eine Vereinfachung der Pyrogramme zu erzielen. Bei der Double-Shot-Technik wird der Probentiegel zunächst bei einer mäßig hohen Temperatur (200-300°C) in den Ofen gelassen und anschließend aus der Pyrolysezone entfernt bis die gaschromatographische Analyse der ausgegasteten Produkte abgeschlossen ist und der Ofen auf die höhere Pyrolysetemperatur aufgeheizt wurde. Der Tiegel fällt anschließend erneut in den Ofen, wo nun die Pyrolyse stattfindet.

Bei der Untersuchung von Feststoffen mittels Pyrolyse werden wesentlich höhere Probenmengen eingesetzt, als es bei Proben der Fall ist, die in Lösung vorliegen. Durch eine zu große Menge des Analyten kann es jedoch zu einer Sättigung des GC/MS-Systems kommen. Eine Überladung der GC-Säule resultiert in einer Verschlechterung der chromatographischen Trennung. Eine Sättigung des Detektors führt hingegen zu Problemen bei der Quantifizierung. Mit Hilfe der Splitfunktion kann die Substanzmenge, die auf die GC-Säule gelangt, eingestellt werden. Das Splitverhältnis liegt bei Pyrolysemessungen meist zwischen 1:50 und 1:400, was bedeutet, dass lediglich etwa 2 bis 0,25 Prozent der entstandenen Moleküle zur Analyse gelangen und die restlichen über den Splitausgang fortgespült werden.

Nach dem Ende der Messung wird der Probentiegel mit Hilfe eines Heliumgasstoßes, der zwischen Injektor und Heizofen eingeleitet wird, aus dem Heizofen entfernt. Dabei wird der Tiegel nach oben geschleudert und in einen Auffangbehälter geleitet. Anschließend kann die nächste Probe untersucht werden.

Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie handelt es sich um eine effektive Methode für die Auftrennung von chemischen Substanzen. Die Probeneingabe erfolgt standardmäßig in Form einer Flüssiginjektion, wobei die Analyten in geringer Konzentration in einem Lösungsmittel vorliegen. Die Analyten müssen unzersetzt verdampfbar sein. Ist dies nicht der Fall, so können sie oftmals

durch eine Derivatisierung in geeignete Produkte überführt werden. Polymere lassen sich auf diesem Wege nicht untersuchen, da sie nicht verdampfbar und teilweise auch nicht löslich sind. Deshalb bietet sich hier die Pyrolyse, bei der die Proben in kleinere verdampfbare Fragmente gespalten und damit der gaschromatographischen Untersuchung zugänglich gemacht werden, als Probeneingabesystem an.

Die gaschromatographische Trennung basiert auf unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der zu untersuchenden Substanzen in einem zweiphasigen System.⁸⁶ Hierbei bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen einer stationären und einer mobilen Phase aus, das von der Struktur der Substanz und der Temperatur abhängig ist. Als stationäre Phase kommen beschichtete Metall- oder Quarzglassäulen zum Einsatz, die typischerweise Längen zwischen 10 und 200 Metern aufweisen. Der Durchmesser der Säulen beträgt etwa 0,25 bis 0,5 Millimeter und die Filmdicke der Beschichtung liegt meist unterhalb eines Mikrometers. Sie besteht häufig aus einem Polysiloxan, dessen Polarität mit Hilfe von organischen Gruppen an die zu untersuchenden Substanzen angepasst werden kann. Es können jedoch auch Polyethylenglycolbeschichtungen verwendet, die eine sehr hohe Polarität aufweisen.

Als mobile Phase dienen Inertgase wie Stickstoff oder Helium, aber auch Wasserstoff kann bei entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen verwendet werden. Das Trägergas durchströmt die GC-Säule und transportiert hierbei die Analyten durch dieselbe. Da die Substanzen eine unterschiedlich starke Wechselwirkung mit der Säulenbeschichtung und eine unterschiedliche Löslichkeit im Trägergas aufweisen, werden sie unterschiedlich stark zurückgehalten. Hieraus resultieren unterschiedliche Retentionszeiten. Für den Grad der Retention ist neben der Polarität und der Größe der Moleküle vor allem die Temperatur, bei der eine Substanz in die Gasphase übergeht, ausschlaggebend. Deshalb befindet sich die GC-Säule in einem programmierbaren Ofen. Mit Hilfe eines geeigneten Temperaturprogramms können in der Regel auch sehr komplexe Substanzmischungen aufgetrennt werden. Sollte dies für eine spezifische Anwendung jedoch nicht ausreichend sein, kann entweder auf andere GC-Säulen zurückgegriffen werden oder eine zweidimensionale Trennung mit zwei unterschiedlichen in Reihe geschalteten GC-Säulen erfolgen.

Die Säulentemperatur liegt zu Beginn der Messung etwas oberhalb von Raumtemperatur und wird anschließend kontinuierlich bis zur Endtemperatur gesteigert, die je nach Säule und zu trennenden Substanzen etwa 300°C beträgt. Dadurch weisen die meisten Substanzen zunächst eine hohe Retention auf und bewegen sich nur sehr langsam oder gar nicht durch die Säule. Durch den Temperaturanstieg wird die Retention im Verlauf des Experiments gezielt verringert, sodass die Substanzen zu unterschiedlichen Zeitpunkten desorbieren und durch die Säule zu wandern beginnen. Dadurch wird eine Auftrennung erzielt. Zur besseren Auftrennung von Substanzen, die bei Temperaturen knapp oberhalb von Raumtemperatur nur geringfügig oder gar nicht retardiert und somit nicht aufgetrennt werden, kann zusätzlich eine Kryofalle installiert werden.

Am Ende der GC-Säule befindet sich ein Detektor mit dessen Hilfe sich die Substanzen erfassen lassen. Dabei kann es sich beispielsweise um einen Flammenionisationsdetektor oder ein Massenspektrometer handeln. Wenn Vergleichsmessungen der Reinsubstanzen vorliegen, ist für eine qualitative Identifizierung oftmals bereits die Retentionszeit ausreichend. Ein Massenspektrometer ermöglicht sowohl die Verifizierung bekannter als auch die Charakterisierung unbekannter Substanzen. Da die Verhältnisse von Peakfläche zu Substanzmenge im Allgemeinen substanzabhängig sind, ist für die quantitative Bestimmung eine Kalibrierung und unter Umständen der Einsatz eines internen Standards notwendig.

Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie dient der Bestimmung der Massen von Atomen und Molekülen. Diese werden zunächst ionisiert und die Ionen anschließend in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z -Verhältnis) getrennt und detektiert.⁸⁷

Verschiedene Methoden haben sich für die Ionisation etabliert. Die am häufigsten eingesetzte Methode ist die Elektronenionisation (EI, Electron Impact). Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau der Ionenquelle.

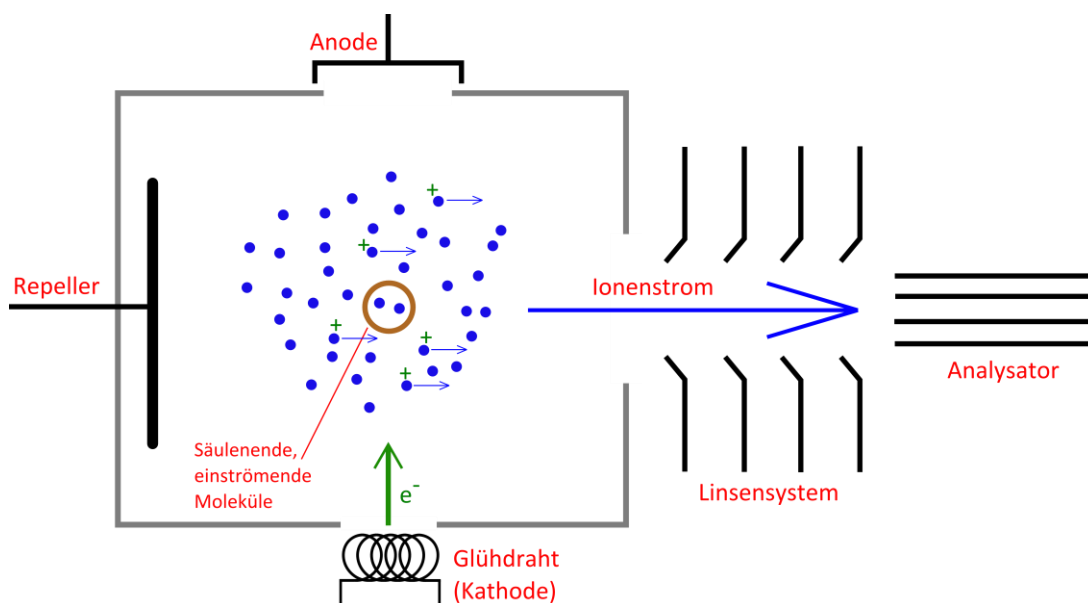


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Elektronenionisation.⁸⁷

Ein Glühdraht emittiert Elektronen, die die zu untersuchenden Moleküle ionisieren.⁸⁷ Da die emittierten Elektronen hierbei gemäß $M + e^- \rightarrow M^+ + 2 e^-$ Elektronen aus den Elektronenhüllen der Moleküle heraus schlagen, werden überwiegend Kationen gebildet. Die emittierten Elektronen weisen jedoch im Allgemeinen eine höhere Energie auf, als zur bloßen Ionisation notwendig wäre, weshalb es oft zusätzlich zu einer Fragmentierung der Analyten kommt.⁸⁸ Das Fragmentmuster ist für jede Substanz charakteristisch, sodass eine Identifizierung mit Hilfe eines Datenbankabgleichs möglich ist.

Die in der Ionenquelle gebildeten Kationen müssen anschließend aus dieser entfernt und in einen Analysator geleitet werden. Dies kann mit Hilfe eines Repellers geschehen, einer positiv geladenen Fläche, die die Kationen in Richtung des Analysators beschleunigt. Die Kationen durchfliegen zunächst ein Linsensystem, in welchem eine Fokussierung stattfindet, und gelangen dann in den Analysator.

Beim Analysator kann es sich beispielsweise um ein Sektorfeld-Massenspektrometer handeln, bei dem die Ablenkung von Ionen in einem magnetischen Feld genutzt wird. Aus der Ablenkung resultieren Kreisbahnen, deren Radien vom m/z -Verhältnis der Ionen abhängig sind, sodass die Moleküle an unterschiedlichen Stellen detektiert werden.⁸⁷ Auch Flugzeit-Massenspektrometer können als Analysatoren verwendet werden. Hierbei ist ausschlaggebend, dass für Kationen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen unterschiedliche Geschwindigkeiten resultieren. Daraus ergeben sich in einem Flugrohr unterschiedliche Flugzeiten, sodass die Moleküle zu unterschiedlichen Zeitpunkten detektiert werden.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Py-GC/MS-System wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen Analysator, bei dem mit Hilfe elektrischer Felder und der daraus resultierenden Ablenkung der Ionen, eine Selektion stattfindet. Zu jedem Zeitpunkt können nur Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses den Analysator passieren und detektiert werden.⁸⁷ Die Selektion findet in einem System aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben statt. An je zwei gegenüberliegenden Stäben liegt eine Gleichspannung an, die von einer Wechselspannung überlagert wird (Abbildung 2.3). Von den positiv geladenen Stäben werden die Kationen abgestoßen und von den negativ geladenen angezogen. Aufgrund der Wechselspannung werden sie abwechselnd angezogen und abgestoßen. Dies führt insgesamt zu einer kreisförmigen Bewegung.

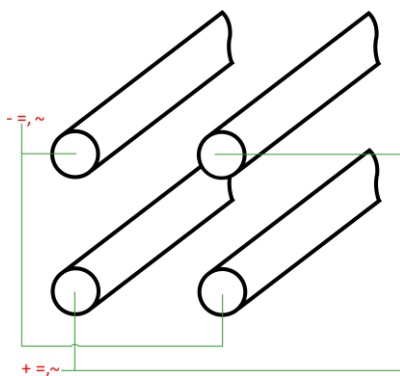


Abbildung 2.3: Anordnung der vier Metallstäbe eines Quadrupol-Massenspektrometers.⁸⁹

Bei schweren Ionen überwiegt der Einfluss der Gleichspannung, da sie durch die Wechselspannung aufgrund ihrer Trägheit weniger stark ausgelenkt werden. Somit können diese Ionen die Stäbe mit positiver Gleichspannung passieren, da sie von diesen in Richtung der Mittelachse abgestoßen werden und die Wechselspannung nicht ausreicht sie auszulenken. Umgekehrt werden sie von den Stäben mit negativer Gleichspannung angezogen und bei

diesen reicht die Wechselspannung wiederum nicht für eine Abstoßung aus. Deshalb treffen sie auf diese Stäbe und werden dabei entladen. Bei leichten Ionen ist die Auslenkung durch die Wechselspannung hingegen so groß, dass sie auf die Stäbe mit positiver Gleichspannung treffen. Durch eine geeignete Wahl von Gleich- und Wechselspannungen kann jedoch erreicht werden, dass Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses die Stäbe passieren können. Die Spannungen werden dabei sehr schnell variiert, sodass innerhalb kurzer Zeit Ionen jedes m/z -Verhältnisses einmal die Stäbe passieren können und detektiert werden. Wenn beispielsweise zehn komplette Massenspektren pro Sekunde aufgenommen werden und ein Bereich von 500 m/z -Verhältnissen abgescannt wird, so bedeutet dies, dass fünf unterschiedliche Spannungen pro Millisekunde eingestellt werden müssen.

Zur Detektion der Ionen werden Elektronenvervielfacher verwendet, bei denen die Ionen auf eine Beschichtung treffen und aus dieser Elektronen herausschlagen. Die Primärelektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und setzen bei erneutem Auftreffen auf die Schicht weitere Elektronen frei.⁹⁰ Dieser Prozess wiederholt sich bis schließlich beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode ein Strom gemessen werden kann. Dieser ist proportional zur Anzahl der ursprünglich auftreffenden Ionen. Jedem m/z -Verhältnis wird auf diese Weise innerhalb eines gewissen Zeitraums ein Strom zugeordnet, der in eine Intensität umgesetzt wird. Aus diesen Intensitäten setzt sich letztlich das Massenspektrum zusammen.

Die Summe aller Intensitäten in einem Massenspektrum stellt dabei den Total Ion Current (TIC, Totalionenstrom) dar, aus dessen Verlauf sich bei der Py-GC/MS das Pyrogramm ergibt. Die Messung des TIC erfolgt im Scanmodus. Werden nur die Intensitäten eines oder einiger m/z -Verhältnisse bei einer im Scanmodus erfolgten Messung für die Anzeige ausgewählt, so spricht man von Extracted Ion Monitoring (EIC). Wenn bereits bei der Messung nur bestimmte m/z -Verhältnisse erfasst werden, wird dies als Selected Ion Monitoring (SIM) bezeichnet.⁹¹ Sowohl TIC als auch EIC und SIM können für Quantifizierungen ausgewertet werden, wobei sich die Betrachtung spezifischer Massenspuren (EIC oder SIM) vor allem dann anbietet, wenn der zu analysierende Peak durch einen anderen überlagert wird. Dies führt zu einer fehlerhaften Bestimmung der TIC-Flächen der beteiligten Komponenten. SIM bietet gegenüber TIC und EIC zudem den Vorteil, dass für die ausgewählten m/z -Verhältnisse jeweils längere Messzeiten zur Verfügung stehen, wodurch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden. Bei der Wahl der spezifischen Massenspur sollte auf hohe Intensität und Selektivität geachtet werden. Letzteres bedeutet, dass die Massenspur an der betreffenden Stelle des Pyrogramms möglichst ausschließlich der zu analysierenden Substanz zuzuordnen ist.

Aufgrund von Verunreinigungen im Massenspektrometer muss die Beschleunigungsspannung des Detektors in regelmäßigen Abständen angepasst werden, um konstante Intensitäten zu gewährleisten. Dies kann mit Hilfe eines automatischen Tunings auf Basis einer Standardsubstanz (Perfluorotributylamin, PFTBA) geschehen. Hierbei werden die Intensitäten bestimmter Massenspuren dieser Substanz mit den Intensitäten in einem hinterlegten Referenz-

spektrum abgeglichen. Durch Variation der Spannungen am Detektor und am Linsensystem wird eine möglichst hohe Übereinstimmung zum Referenzspektrum hergestellt.

Berechnung von Responsefaktoren

Bei der quantitativen Auswertung von Py-GC/MS-Messungen spielen Responsefaktoren eine entscheidende Rolle. Sie beschreiben im Allgemeinen das Verhältnis von Peakfläche zu eingesetzter Probenmenge, können jedoch im Falle der Py-GC/MS in unterschiedlicher Form interpretiert werden.

Anhand der Einwaage einer Probe oder der aus Konzentration und Volumen berechneten Probenmenge ergibt sich unter Berücksichtigung des Splitverhältnisses die Probenmenge, die auf die GC-Säule gelangt und analysiert wird, $m_{Säule}$.

$$m_{Säule} = \frac{m_{Probe}}{Spl + 1} = \frac{V_{Probe} \cdot c_{Probe}}{Spl + 1} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

In Gleichung 2.1 sind m_{Probe} die eingewogene Probenmenge, V_{Probe} das Volumen, c_{Probe} die Konzentration der in den Tiegel eingebrachten Probe und Spl das eingestellte Splitverhältnis. Je höher das Splitverhältnis ist, desto geringer ist der Anteil der entstandenen Pyrolyseprodukte, die der Analyse zugeführt werden.

Bei Copolymeren und sonstigen Mischungen muss zudem beachtet werden, dass nur ein gewisser Teil der Probe bei der Pyrolyse zur Freisetzung eines bestimmten Produkts beitragen kann. In diesen Fällen reduziert sich $m_{Säule}$ auf den jeweiligen Anteil der enthaltenen Komponenten. In Gleichung 2.2 entspricht w_A dem Gewichtsanteil der Komponente A in einer Mischung oder dem Gewichtsanteil eines Comonomeren A in einem Copolymer.

$$m_{Säule,A} = \frac{m_{Probe} \cdot w_A}{Spl + 1} = \frac{V_{Probe} \cdot c_{Probe} \cdot w_A}{Spl + 1} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Bei einer Probe, die lediglich verdampft, bei der es im Pyrolyseofen folglich zu keinerlei Fragmentierung kommt, gelangt im Idealfall genau die berechnete Menge $m_{Säule,A}$ dieser Komponente zur Analyse. Dies ist beispielsweise bei Kalibrierungen der Fall, die mit Monomeren durchgeführt werden. Aus den ermittelten Peakflächen können die Responsefaktoren berechnet werden, die in diesem Fall spezifischer Responsefaktor Rf_{spez} genannt werden sollen. Sie geben an, zu welchem Flächenbeitrag eine bestimmte Probenmenge führt.

$$Rf_{spez,A} = \frac{F_A}{m_{Säule,A}} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

In Gleichung 2.3 ist F_A die Fläche des zur Komponente A gehörenden Peaks und $m_{Säule,A}$ die Menge der Komponente A, die auf die Säule gelangt. Derartige Responsefaktoren können

sowohl für das TIC-Signal als auch für spezifische Massenspuren berechnet werden. Hierbei muss zusätzlich angegeben werden, für welche Massenspur die Berechnung erfolgt ist.

Bei der Pyrolyse finden jedoch in der Regel chemische Umsetzungen statt, die dazu führen, dass andere Produkte gebildet werden als diejenigen, die ursprünglich eingewogen oder pipettiert wurden. Deshalb wird in dieser Arbeit ein apparenter Responsefaktor Rf_{app} verwendet, der sich auf die aus der jeweiligen Komponente entstandenen Pyrolyseprodukte bezieht. In Gleichung 2.4 ist $Rf_{app,A,1}$ der Responsefaktor für das aus Komponente A entstandene Pyrolyseprodukt 1 und $F_{A,1}$ die Peakfläche dieses Produktes.

$$Rf_{app,A,1} = \frac{F_{A,1}}{m_{Säule,A}} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Wenn aus einem Bestandteil der Probe mehrere unterschiedliche Pyrolyseprodukte gebildet werden, können die ermittelten Peakflächen dieser Produkte ($F_{A,1}$ bis $F_{A,n}$) addiert werden. Hierbei ergeben sich apparente Gesamtresponsefaktoren für jede Komponente einer Probe (Gleichung 2.5).

$$Rf_{app,A} = \frac{F_{A,1} + F_{A,2} + \dots + F_{A,n}}{m_{Säule,A}} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Für die Bestimmung von Copolymerzusammensetzungen wurden in dieser Arbeit apparente Responsefaktoren betrachtet, da bei den durchgeführten Messungen die eingesetzten Proben durch Pyrolyse chemisch umgesetzt wurden.

2.1.2 NMR-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde die ^1H -NMR-Spektroskopie als Referenzmethode zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzungsbestimmung der hergestellten Copolymeren verwendet. Der Vergleich von Referenzdaten und mit Hilfe der Py-GC/MS bestimmten Werten ermöglicht eine Bewertung der durchgeführten Kalibrierverfahren.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie wird seit ihrer Einführung zur Strukturaufklärung von Molekülen eingesetzt.⁹² Inzwischen wird sie aufgrund des apparativen Fortschritts jedoch auch häufig für quantitative Untersuchungen verwendet. Die gemessene Intensität eines Signals ist direkt proportional zu der Anzahl der ^1H -Kerne, die dieses Signal hervorrufen.⁹³ Dadurch lassen sich bei Kenntnis der chemischen Struktur die Anteile der in einer Mischung enthaltenen Stoffe berechnen. I_A , die Intensität eines Signals A, ergibt sich gemäß Gleichung 2.6 aus dem Produkt der Spektrometerkonstanten k_s und der Anzahl der ^1H -Kerne N_A , die zu diesem Signal gehören.

$$I_A = k_s \cdot N_A \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Das Verhältnis der Intensitäten zweier Signale A und B entspricht dem Verhältnis der Anzahl der ^1H -Kerne, wobei die Spektrometerkonstante k_s gemäß Gleichung 2.7 über das gesamte Spektrum konstant sein muss.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{k_{s,A} \cdot N_A}{k_{s,B} \cdot N_B} = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Zur Berechnung des Stoffmengenverhältnisses zweier Komponenten n_A/n_B müssen die Intensitäten von jeweils einem Signal der Komponenten durch die jeweilige Anzahl der ^1H -Kerne, die das Signal hervorrufen, dividiert und ins Verhältnis gesetzt werden. Man erhält dadurch Gleichung 2.8.⁹⁴

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A/N_A}{I_B/N_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{N_B}{N_A} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

In einem Zweikomponentengemisch kann der Stoffmengenanteil x_A der Komponente A gemäß Gleichung 2.9 berechnet werden.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{I_A}{N_A}}{\frac{I_A}{N_A} + \frac{I_B}{N_B}} \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Für die Umrechnung von Stoffmengen- und Gewichtsanteilen können die Gleichungen 2.10 und 2.11 verwendet werden. Darin sind w_A der Gewichtsanteil der Komponente A und M_A und M_B die molaren Massen der Komponenten A und B .

$$x_A = \frac{1}{1 + \frac{M_A}{w_A \cdot M_B} - \frac{M_A}{M_B}} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

$$w_A = \frac{1}{1 + \frac{M_B}{x_A \cdot M_A} - \frac{M_B}{M_A}} \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Da aus der NMR-Spektroskopie zunächst Stoffmengenanteile erhalten werden, es bei der Py-GC/MS jedoch sinnvoller ist Gewichtsanteile zu verwenden, wurden die mittels NMR-Spektroskopie ermittelten Zusammensetzungen stets in Gewichtsanteile umgerechnet. Die Bewertung der Kalibrierverfahren erfolgte anschließend auf Basis der Gewichtsanteile. Hierbei ergeben sich lediglich bezüglich der absoluten Werten Unterschiede zu den Stoffmengenanteilen, die qualitativen Aussagen werden jedoch nicht beeinflusst.

2.1.3 Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie dient der Ermittlung von Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren.⁹⁵ Es handelt sich hierbei um ein flüssigchromatographisches Trennverfahren bei dem Polymerproben in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend durch eine mit porösem Material gefüllte Metallsäule geleitet werden. In der SEC-Säule

weisen die Polymerketten unterschiedliche Verweilzeiten auf, wobei sie umso schneller durch die Säule strömen, je größer ihr hydrodynamisches Volumen ist. Dies liegt an der geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der größeren Moleküle in den Poren der stationären Phase, in die sie entweder gar nicht eindringen können, oder in denen sie nur wenige Konfigurationen annehmen können. Kleinere Moleküle können hingegen in die meisten Poren eindringen und dort längere Zeit verweilen. Die unterschiedlichen Probenbestandteile werden auf diese Weise getrennt und erzeugen am Detektor zum Zeitpunkt ihrer Elution jeweils ein Signal.

Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau einer SEC-Apparatur und eine schematische Darstellung des ablaufenden Trennprozesses. In der Abbildung enthält die Probe chemisch gleichartige Polymerketten mit unterschiedlich hohen Molekulargewichten und daraus resultierenden unterschiedlichen Molekülgrößen (hydrodynamischen Radien), repräsentiert durch die Größe der blauen Kugeln. Die Probe befindet sich in gelöstem Zustand in einem Vial im Autosampler und wird von diesem durch einen Injektor direkt vor der SEC-Säule in den Eluentenstrom eingebracht. Eine Pumpe fördert das Lösungsmittel (in diesem Fall THF) aus einem Lösungsmittelvorrat durch die SEC-Säule, wobei der Degasser Gase aus dem Lösungsmittel entfernt und damit für konstante Flussraten und reproduzierbare Ergebnisse sorgt. In der SEC-Säule erfolgt die chromatographische Trennung der Probenbestandteile. Der Detektor erfasst die Messdaten und leitet sie an den PC weiter.

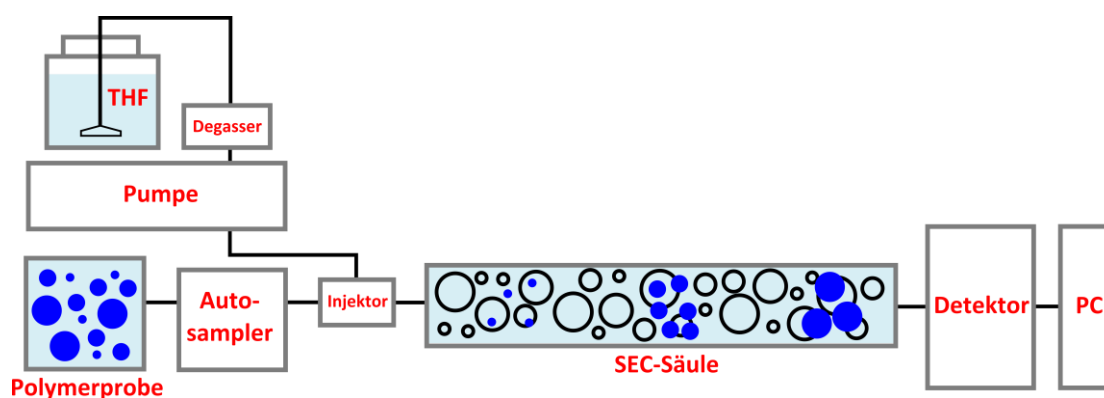


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines SEC-Experiments.

Bei der SEC handelt es sich um eine Relativmethode. Deshalb wird für die Molekulargewichtsbestimmung eine Kalibrierkurve benötigt. Diese gibt den Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und Molekulargewicht für ein bestimmtes System aus Polymerart, Lösungsmittel und stationärer Phase wieder. Mit Hilfe der zuvor erstellten Kalibrierkurve kann einer unbekannten Probe durch Messung des Elutionsvolumens ein Molekulargewicht zugeordnet werden. Zur Kalibrierung werden häufig engverteilte Polystyrolstandards verwendet. In diesem Falle resultieren für die unbekannten Proben polystyroläquivalente Molekulargewichte.

2.1.4 Thermogravimetrie

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die zu untersuchende Probe in fester oder flüssiger Form in einen Probentiegel gegeben und in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterworfen. Währenddessen registriert eine empfindliche Waage Gewichtsveränderungen, sodass der Gewichtsverlust der Probe mit ansteigender Temperatur erfasst wird. Zu Gewichtsveränderungen kann es aufgrund von physikalischen oder chemischen Prozessen kommen, wie etwa Abdampfen von Lösungsmittel, Abspaltung koordinierten Wassers, Oxidation oder Zersetzung.⁹⁶ Ausschlaggebend kann zudem die Atmosphäre sein, unter der die Messung durchgeführt wird.

Im Bereich der Polymeren kann die TGA einerseits zur Ermittlung von Zersetzungstemperaturen eingesetzt werden, andererseits aber auch für die Charakterisierung von enthaltenen Additiven. Bei Mischungen unterschiedlicher Polymere können anhand der Abbaustufen auch die Anteile der beteiligten Polymeren abgeschätzt werden. Bei Harzlösungen kann neben den Lösungsmittelanteilen auch der Anteil der im Zuge der Aushärtung freigesetzten Spaltprodukte ermittelt werden. Zudem kann der Anteil des Rußes bestimmt werden, das nach Durchlaufen des Temperaturprogramms im Tiegel verbleibt.

2.2 Pyrolysemechanismen

Bei der Pyrolyse von Polymeren spielen die chemische Struktur und die Stärke der Bindungen zwischen den einzelnen Strukturelementen die entscheidende Rolle. Zur Erklärung der bei der Pyrolyse ablaufenden Prozesse geht man im Allgemeinen von radikalischen Mechanismen aus, die als Folge einer homolytischen Bindungsspaltung auftreten. Ausschlaggebend für die der homolytischen Spaltung folgenden Reaktionen sind die Stabilität und die Struktur der entstehenden Bruchstücke. Je nach Polymer treten tertiäre, sekundäre oder primäre Radikale auf. Erstere sind vergleichsweise stabil, bei den anderen kann es hingegen zu intra- oder intermolekularen Umlagerungen kommen, die stabilere Produkte hervorbringen.

Die Pyrolysemechanismen werden durch die Pyrolysetemperatur maßgeblich beeinflusst. Da die Spaltung unterschiedlicher Bindungen innerhalb eines Polymeren unterschiedliche Aktivierungsenergien benötigt, entstehen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur unter Umständen vollkommen unterschiedliche Produkte.^{65, 97, 98} Im Folgenden werden einige typische Pyrolysemechanismen diskutiert, die in der gezeigten Form oder auch kombiniert ablaufen können.

Zufällige Spaltung

Die zufällige Spaltung („Random Scission“) tritt bei linearen Kohlenwasserstoffketten auf, bei denen alle Bindungen etwa gleich stabil sind und es somit keine deutlich bevorzugten Bruchstellen gibt.¹⁹ Dies ist zum Beispiel bei Polyethylen gegeben, dessen Pyrolysemechanismus in

Abbildung 2.5 zeigt ist. Nach der initiiierenden homolytischen Spaltung liegen zunächst zwei Fragmente mit primären Radikalen vor. Diese können beispielsweise durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einer Nachbarkette stabilisiert werden, wobei ein gesättigtes Kettenende und eine Kette mit einem sekundären Radikal gebildet wird. Letztere kann im Anschluss durch β -Spaltung zu einem ungesättigten Kettenende und einem weiteren primären Radikal führen.

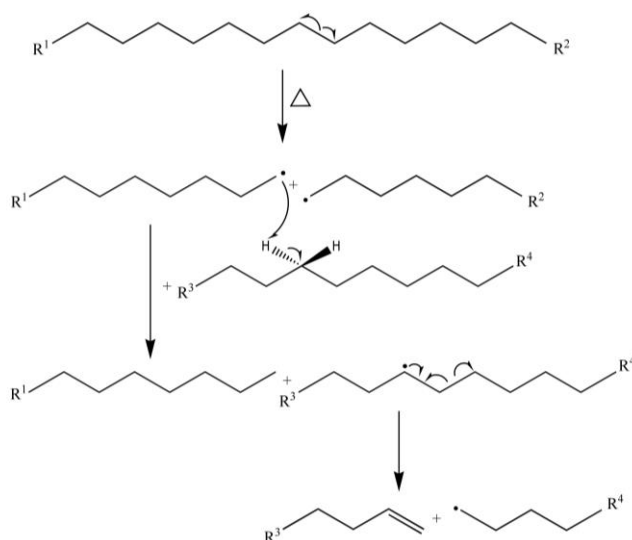


Abbildung 2.5: Pyrolysemechanismus der zufälligen Spaltung am Beispiel von Polyethylen.^{1, 19}

Da die Spaltung auch an Bruchstücken von schon einmal gespaltenen Ketten ablaufen kann, entstehen auf diese Weise Kettenbruchstücke mit keinem, einem oder zwei ungesättigten Kettenenden, die jede beliebige Kettenlänge aufweisen können. Im Pyrogramm eines Polyethylens tauchen demnach stets Triplett-Signale auf, die auf das Dien, das Alken und das Alkan von Kettenbruchstücken einer bestimmten Länge zurückzuführen sind. Das Triplett mit der nächst höheren Retentionszeit enthält je ein Kohlenstoffatom mehr. Es können alle Fragmente detektiert werden, die unzersetzt in die Gasphase übergehen können, wobei mit der Gaschromatographie Triplets bis zu Kettenlängen von etwa 30 Kohlenstoffatomen aufgetrennt werden können. Bei längeren Ketten unterscheiden sich die Retentionszeiten nicht ausreichend.

Abspaltung von Monomeren

Polymere, die aus olefinischen Monomeren mit α -Substituenten aufgebaut sind, können bei der Pyrolyse unter Abspaltung des Monomeren reagieren. Dieser Depolymerisationsmechanismus tritt beispielsweise bei vielen Polymethacrylaten⁵⁷ oder Poly(α -Methylstyrol)⁵¹ auf und kann auch dazu benutzt werden, aus Kunststoffabfällen das Monomer zurück zu gewinnen.⁹⁹ Der Prozess beginnt bei etwa 300°C,¹⁰⁰ die Monomerausbeute ist jedoch von der Pyrolysetemperatur abhängig. Bei PMMA erwiesen sich 450°C als geeignet, da bei dieser Temperatur

bis zu 97 Prozent des Polymeren in Form des Monomeren zurückerhalten werden konnten. Bei höheren Temperaturen steigt hingegen der Anteil von Nebenprodukten an.⁹⁹ Auch bei der Pyrolyse von Copolymeren aus Methacrylaten können die entsprechenden Monomere freigesetzt werden. Dies kann in einigen Fällen zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung genutzt werden.^{19, 32} In Abbildung 2.6 ist der Pyrolysemechanismus am Beispiel von PMMA gezeigt. Im ersten Schritt kommt es zur zufälligen homolytischen Spaltung der Polymerkette, wobei ein tertiäres und ein primäres Makroradikal entstehen.^{101, 102} Ersteres kann durch β -Spaltung ein Monomermolekül abspalten. Da dabei erneut ein tertiäres Radikal gleicher Struktur entsteht, wiederholt sich dieser Vorgang, sodass es letztlich zu einem Unzip-Mechanismus kommt.¹⁰¹ Dieser endet entweder am Kettenende oder wenn es zu einer Abbruchreaktion kommt.^{103, 104}

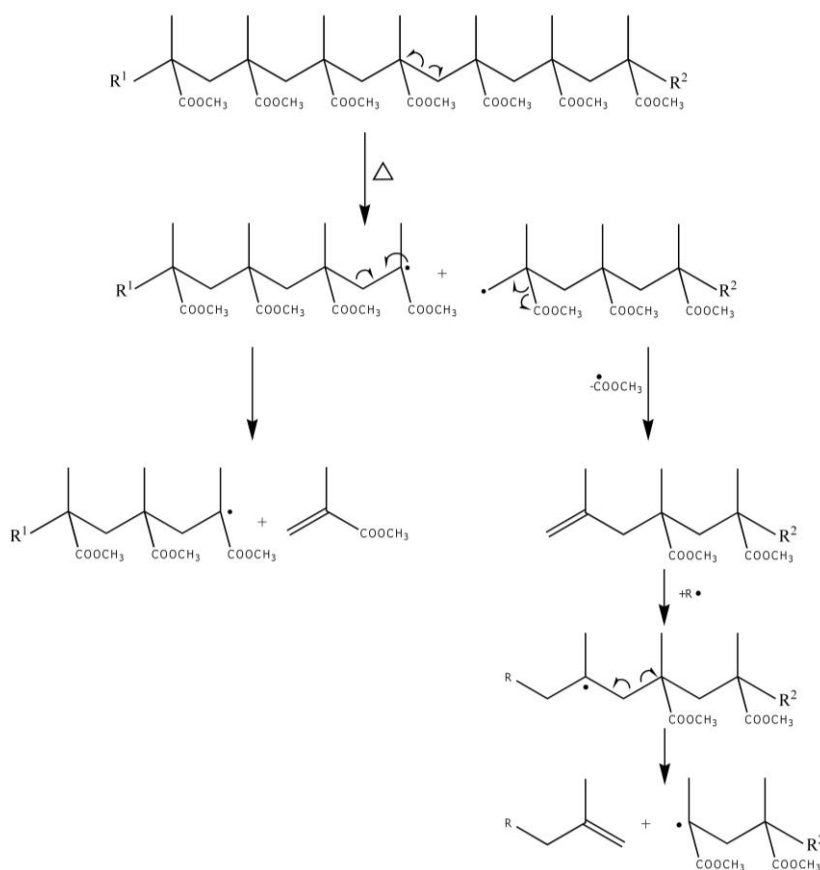


Abbildung 2.6: Pyrolysemechanismus mit Monomerabsplattung am Beispiel von PMMA.¹

Durch Umlagerungen kann auch aus dem im ersten Schritt entstandenen primären Makroradikal ein tertiäres entstehen, bei dem der Unzip-Mechanismus in gleicher Form stattfinden kann.^{102, 105} Dabei bildet sich zunächst durch Abspaltung eines Methoxycarbonylradikals ein Methallylkettenende, das anschließend ein Radikal anlagern kann. Durch erneute β -Spaltung entsteht schließlich das tertiäre Makroradikal, welches wie beschrieben unter Depolymerisation abbaut.

Abspaltung von Oligomeren

Liegt statt eines Polymethacrylates ein Polyacrylat vor, so entsteht bei der primären Kettenspaltung nicht ein tertiäres sondern ein sekundäres Makroradikal. Dieses kann sich durch intra- oder intermolekulare H-Abstraktion stabilisieren, wodurch ein gesättigtes Kettenende und ein tertiäres Radikal gebildet werden.^{62, 106} Bevorzugt wird hierbei das Wasserstoffatom in Position 5 abstrahiert, da sich bei entsprechender Konfiguration ein sechsgliedriger Ring bilden kann. Als Folge kommt es zur Abspaltung des Trimeren.

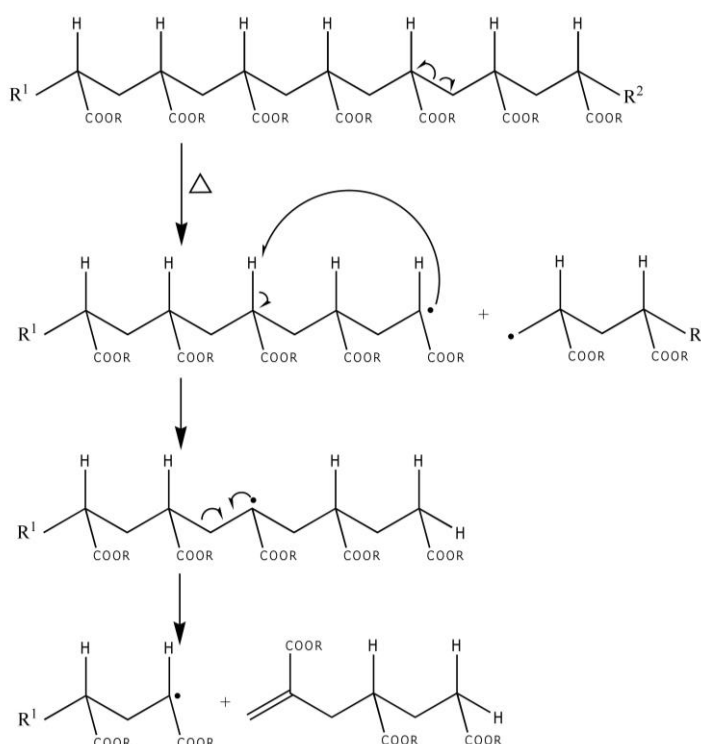


Abbildung 2.7: Pyrolysemechanismus mit Oligomerenabspaltung bei einem Polyacrylat.¹

Der Mechanismus ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Zur Bildung von Dimeren oder höheren Oligomeren kommt es, wenn die H-Abstraktion an einer anderen Position oder mehrfach erfolgt.

Die Abspaltung des Monomeren ist analog zum Pyrolysemechanismus von PMMA ebenso möglich, jedoch ist der Anteil des gebildeten Monomeren bei Polyacrylaten im Allgemeinen deutlich geringer als bei Polymethacrylaten.²⁵ Ausschlaggebend für die Art und Menge der entstehenden Pyrolyseprodukte ist die Temperatur, bei der die Pyrolyse durchgeführt wird. Neben Mono- und Oligomeren können bei der Pyrolyse von Polyacrylaten auch CO₂, Olefine und Alkohole freigesetzt werden,¹⁰⁷ wobei die Struktur der Seitengruppe entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung hat.¹⁰⁸

Aufgrund der Vielzahl möglicher Pyrolyseprodukte bei Polyacrylaten wird die Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren erschwert. Jedoch kann die Bildung der Oligomeren genutzt werden, um Informationen zur Mikrostruktur zu erhalten. So konnte etwa bei Copolymeren aus Styrol und Butylacrylat zwischen Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren unterschieden werden, indem geprüft wurde, ob gemischte Trimere vorlagen, oder lediglich reine Styrol- und Butylacrylattrimere.¹⁰⁹

Abspaltung von Seitengruppen

Bei einem Polymer, das über Seitengruppen verfügt, kann es, bevor eine Spaltung des Kettenrückgrats stattfindet, zunächst zur Abspaltung der Seitengruppen kommen. Dafür ob und in welchem Umfang es zur Abspaltung der Seitengruppe kommt, sind die Pyrolysetemperatur sowie die Bindungsstärke ausschlaggebend. Eine Abspaltung der Seitengruppe tritt beispielsweise bei Polyvinylchlorid auf, bei welchem die initiiierende Spaltung an der Kohlenstoff-Chlor-Bindung erfolgt. Anschließend abstrahiert das abgespaltene Chlorradikal ein Wasserstoffatom von der Polymerkette, wodurch eine ungesättigte Polymerkette entsteht. In einem zweiten Schritt werden daraus Aromaten freigesetzt, vor allem Benzol, Toluol und Naphthalin.¹⁹ Der Mechanismus ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

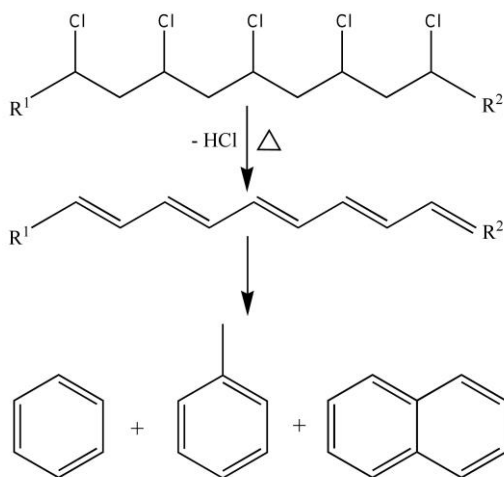


Abbildung 2.8: Pyrolysemechanismus mit Abspaltung von Seitengruppen am Beispiel von Polyvinylchlorid.^{1, 20}

Eine Abspaltung von Seitengruppen kann jedoch auch bei der Pyrolyse von Polymethacrylaten stattfinden. So kommt es beispielsweise in PnBMA neben der Freisetzung des Monomeren auch zur Bildung von Buten und Butanol (Abbildung 2.9). Bei der Abspaltung von Buten wird über die Zwischenstufe eines sechsgliedrigen Ringes eines der beiden Wasserstoffatome in β -Position auf den Carbonylsauerstoff übertragen. Eine höhere Anzahl an Wasserstoffatomen in dieser Position erhöht die Wahrscheinlichkeit der Olefinabspaltung gegenüber der Depolymerisationsreaktion.⁵⁷ Die Olefinabspaltung tritt deshalb etwa bei Polyisopropylmethacrylat (sechs Wasserstoffatome in β -Position) oder bei PtBMA (neun Wasserstoffatome in β -Position) in den Vordergrund, während die Freisetzung des Monomeren nur in geringem Maße beobachtet wird.

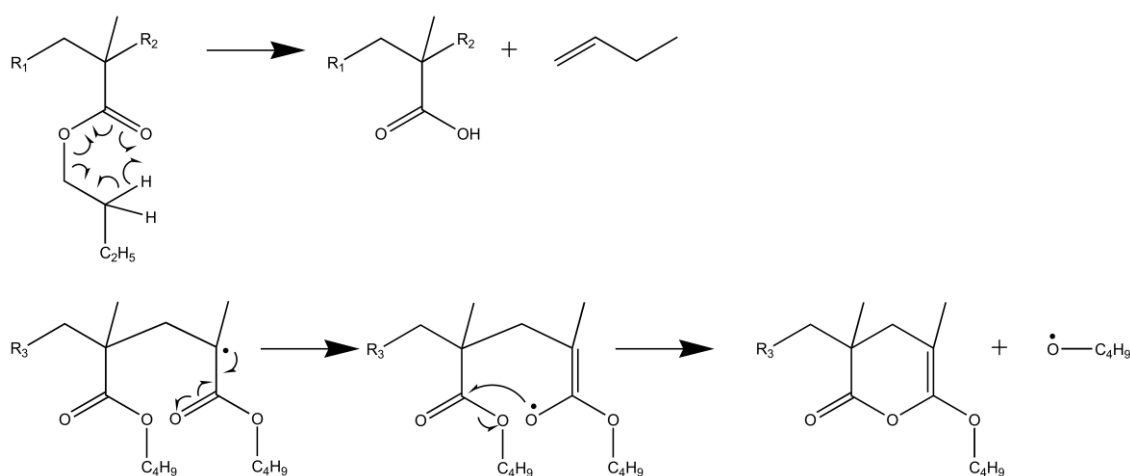


Abbildung 2.9: Mechanismen zur Bildung von Buten (oben) und Butanol (unten) bei der Pyrolyse von PnBMA.

Für die Abspaltung des Alkohols wird das Radikal zunächst auf den Carbonylsauerstoff übertragen. Anschließend erfolgt ein Angriff auf die benachbarte Carbonylgruppe, von der der Alkohol abgespalten wird.¹¹⁰ Das Alkoholradikal abstrahiert schließlich ein Wasserstoffatom von einer anderen Stelle der Polymerkette. Durch die Abspaltung des Alkohols stoppt demnach die Depolymerisationsreaktion und es kommt zur Ausbildung einer Ringstruktur.

3 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die Py-GC/MS eingesetzt, um Zusammensetzungen von Copolymeren zu bestimmen. Dabei wurde im Besonderen untersucht, inwiefern sich die Mikrostruktur der Polymeren auf die Genauigkeit der Ergebnisse auswirkt und welchen Einfluss eine Vernetzung hat.

Zunächst wurden lineare Poly(meth)acrylate untersucht, die den Vorteil bieten, löslich zu sein. Damit sind sie homogen mischbar und sehr gut dosierbar, wodurch bei Py-GC/MS-Messungen reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Zudem sind sie auch für weitere analytische Methoden wie die NMR-Spektroskopie und die SEC leicht zugänglich.

Anschließend wurden vernetzte Poly(meth)acrylate hergestellt. Hierdurch sollte geprüft werden inwiefern sich die Vernetzung auf die Genauigkeit der Zusammensetzungsbestimmung auswirkt und ob auch der Vernetzeranteil ermittelt werden kann. Diese Polymere sind nicht löslich und müssen somit in fester Form der Pyrolyse zugeführt werden. Da dabei sehr geringe Probenmengen eingesetzt werden, war es notwendig die Proben zu homogenisieren. Hierfür wurde eine Kryomühle eingesetzt, welche bei Verwendung geeigneter Mahlparameter sehr feine und homogene Feststoffmischungen erzeugt.

Im dritten Abschnitt der Untersuchungen schließlich wurden vernetzte Phenol-Melaminharze eingesetzt. Diese sind aufgrund der Unlöslichkeit ebenfalls nur für analytische Methoden zugänglich, die eine feste Probeneingabe erlauben. Als Folge des hohen Vernetzungsgrades, der zahlreichen Verknüpfungsmöglichkeiten sowie der unvollständigen Pyrolyse, wurde für diese Proben der höchste Schwierigkeitsgrad angenommen.

3.1 Lineare Poly(meth)acrylate

In diesem Teil des Projektes wurden binäre Copolymere bestehend aus MMA, nBMA, tBMA und nBA untersucht. Zunächst wurden Homopolymere und Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen durch radikalische Polymerisation synthetisiert und mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie und der Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Anschließend wurden Methoden entwickelt mit denen die Zusammensetzungen der Copolymeren mit Hilfe der Py-GC/MS bestimmt werden können.

3.1.1 Charakterisierung der verwendeten Proben

Die hergestellten Poly(meth)acrylate wurden mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Zur Berechnung der Zusammensetzung wurden die Signale der Methoxygruppe des MMA bei 3,6 ppm (3 H), der Butoxygruppe des nBMA bzw. nBA bei 4,1 ppm (2 H) sowie der *tert*-Butylgruppe des tBMA bei 1,4 ppm (9 H) verwendet. Die so erhaltenen Zusammensetzungen galten als Referenzdaten für die folgenden

Py-GC/MS-Untersuchungen. In Abbildung 3.1 ist als Beispiel das ^1H -NMR-Spektrum eines Copolymeren aus MMA und nBA dargestellt. In Tabelle 3.1 sind die erhaltenen Zusammensetzungen und Molekulargewichte der linearen Poly(meth)acrylate zusammengestellt.

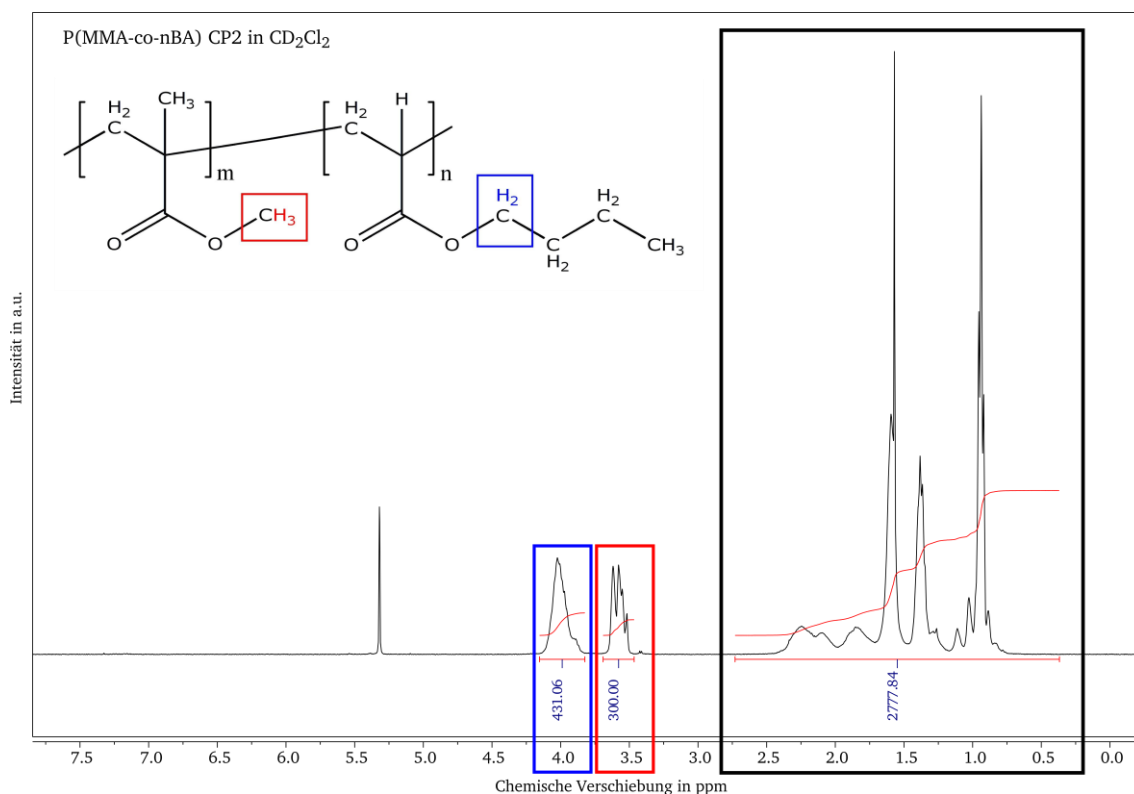


Abbildung 3.1: ^1H -NMR (400 MHz) eines MMA-nBA-Copolymeren. $\delta=0,5$ bis $2,5$ ppm (5 H von MMA, 10 H von nBA); $\delta=3,6$ ppm (3 H von MMA); $\delta=4,1$ ppm (2 H von nBA); $\delta=5,3$ ppm (1 H von CH_2Cl_2).

Im Falle der Copolymeren aus MMA und nBA ist der Anteil des MMA in den Copolymeren stets etwas höher als in der jeweiligen Reaktionsmischung, was darauf schließen lässt, dass MMA leicht bevorzugt in das Copolymer eingebaut wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Copolymerisationsparametern, die für MMA höhere Werte aufweisen als für nBA.^{111, 112} Bei den binären Copolymeren aus reinen Methacrylaten wurde diese Tendenz nicht beobachtet und die Zusammensetzungen der Copolymeren stimmen gut mit den eingesetzten Anteilen der Monomeren überein, was auf ähnliche Copolymerisationsparameter schließen lässt.¹¹³

Neben den NMR-Messungen wurden auch SEC-Messungen durchgeführt, um die Molekulargewichte der hergestellten Polymeren zu bestimmen. Bei der Datenauswertung wurde eine Polystyrolkalibrierung verwendet, wodurch polystyroläquivalente Molmassen erhalten wurden. Auf Basis des Konzeptes der universellen Kalibrierung und unter Verwendung der Mark-Houwink-Parameter für Polystyrol und PMMA lässt sich abschätzen, dass die ermittelten Molmassen bezogen auf Poly(meth)acrylate um etwa dreißig Prozent zu niedrig sind.

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen und polystyroläquivalente Molekulargewichte der linearen Poly(meth)acrylat-copolymeren.

Polymer	Bezeichnung	Zusammensetzung in Mol.-%	Zusammensetzung in Gew.-%	M_n in g/mol	D_M
PMMA	Homopolymer	100 % MMA	100 % MMA	$1,98 \cdot 10^4$	1,88
PnBMA	Homopolymer	100 % nBMA	100 % nBMA	$3,51 \cdot 10^4$	1,58
PtBMA	Homopolymer	100 % tBMA	100 % tBMA	$4,81 \cdot 10^4$	1,85
PnBA	Homopolymer	100 % nBA	100 % nBA	$6,00 \cdot 10^4$	1,85
P(MMA-co-nBMA)	CP1	38,0 % MMA 62,0 % nBMA	30,1 % MMA 69,9 % nBMA	$4,21 \cdot 10^4$	1,72
	CP2	71,5 % MMA 28,5 % nBMA	63,9 % MMA 26,1 % nBMA	$3,75 \cdot 10^5$	2,59
	CP3	89,9 % MMA 10,1 % nBMA	86,2 % MMA 13,8 % nBMA	$2,76 \cdot 10^4$	2,36
P(MMA-co-tBMA)	CP1	26,1 % MMA 73,9 % tBMA	19,9 % MMA 80,1 % tBMA	$4,19 \cdot 10^4$	1,94
	CP2	57,0 % MMA 43,0 % tBMA	48,3 % MMA 51,7 % tBMA	$1,89 \cdot 10^4$	2,45
	CP3	84,9 % MMA 15,1 % tBMA	79,8 % MMA 20,2 % tBMA	$3,71 \cdot 10^4$	1,87
P(MMA-co-nBA)	CP1	16,3 % MMA 83,7 % nBA	13,2 % MMA 86,8 % nBA	$4,91 \cdot 10^4$	2,01
	CP2	31,7 % MMA 68,3 % nBA	26,6 % MMA 73,4 % nBA	$6,03 \cdot 10^4$	1,57
	CP3	47,7 % MMA 52,3 % nBA	41,6 % MMA 58,4 % nBA	$5,48 \cdot 10^4$	1,71
	CP4	67,7 % MMA 32,3 % nBA	62,1 % MMA 37,9 % nBA	$4,96 \cdot 10^4$	1,54
	CP5	89,7 % MMA 10,3 % nBA	87,2 % MMA 12,8 % nBA	$4,09 \cdot 10^4$	1,73

3.1.2 P(MMA-co-nBMA)

Bei PMMA und PnBMA handelt es sich um zwei Polymere, die in der Pyrolyse ein ähnliches Verhalten zeigen, beide depolymerisieren weitgehend unter Abspaltung der Monomeren.⁵¹ Der Mechanismus wurde in Abschnitt 2.2 diskutiert. In Abbildung 3.2 sind die Pyrogramme der drei verwendeten MMA-nBMA-Copolymeren dargestellt, die bei einer Pyrolysetemperatur von 500°C erhalten wurden. Dargestellt ist jeweils der TIC, die Summe der Intensitäten aller Massenspuren an einer bestimmten Stelle des Pyrogramms. Weiterhin ist die spezifische Massenspur m/z 69 dargestellt. Sie ist in den Massenspektren beider Monomere enthalten und soll in diesem Abschnitt ebenfalls zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung eingesetzt werden. Dies ermöglicht zu beurteilen, ob die Verwendung spezifischer Massenspuren für die Zusammensetzungsbestimmung geeignet ist.

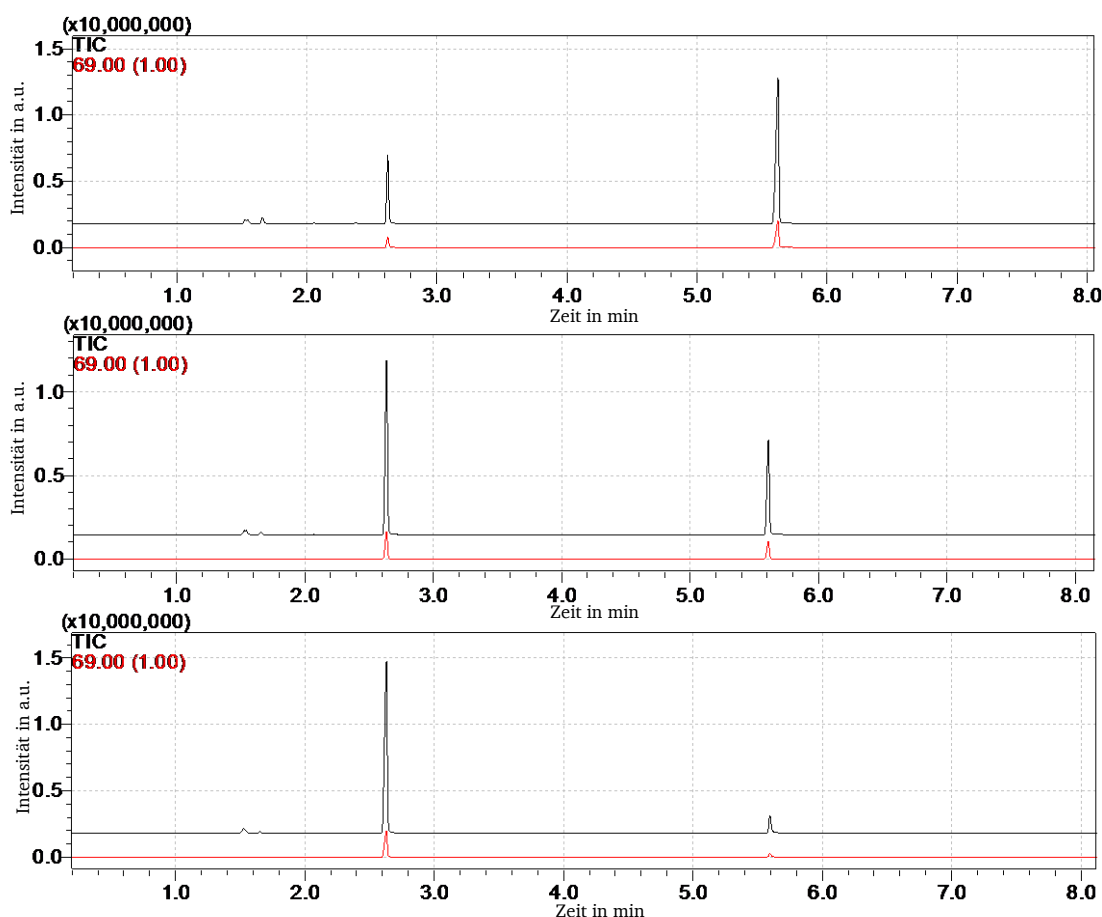


Abbildung 3.2: Pyrogramme (TIC (schwarz), SIM (rot, m/z 69)) der verwendeten MMA-nBMA-Copolymeren, gemessen bei 500°C: CP1 (30,1 Gew.-% MMA, oben); CP2 (63,9 Gew.-% MMA, mittig); CP3 (86,2 Gew.-% MMA, unten).

Es ist zu erkennen, dass bei allen Messungen im Wesentlichen genau zwei Peaks beobachtet werden können und dass sich die relativen Peakintensitäten in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Copolymeren ändern. Die gewählte Pyrolysetemperatur ist für die Untersuchung dieses Copolymersystems offenbar gut geeignet, da nur sehr geringe Mengen an Nebenpro-

dukten gebildet werden, die auf die Bestimmung der Zusammensetzung einen Einfluss haben könnten. Zudem wird angenommen, dass die Pyrolyse vollständig verläuft und keine Polymerreste in den Probeniegeln zurückbleiben. Dies konnte durch TGA-Messungen bestätigt werden.

In Abbildung 3.3 sind die Massenspektren für die beiden Signale bei 2,6 min (oben) und 5,6 min (unten) dargestellt. Das obere Spektrum wurde mit Hilfe der Datenbank NIST08 mit einer Übereinstimmung von 94 Prozent als das Spektrum von MMA identifiziert, das untere mit einer Übereinstimmung von 96 Prozent als das von nBMA. Beide Spektren weisen teilweise die gleichen Massenpeaks auf, bei m/z 41 kann es sich um ein Propenylion handeln ($C_3H_5^+$), bei m/z 69 um ein Methacryloylion ($C_4H_5O^+$).¹¹⁴ Die Massenspur m/z 100 im oberen Spektrum stellt das Molekölion von MMA dar ($C_5H_8O_2^+$), eine Entsprechung für das Molekölion von nBMA bei m/z 142 ($C_8H_{14}O_2^+$) im unteren Spektrum fehlt jedoch, was darauf hindeutet, dass nBMA wesentlich leichter fragmentiert als MMA.

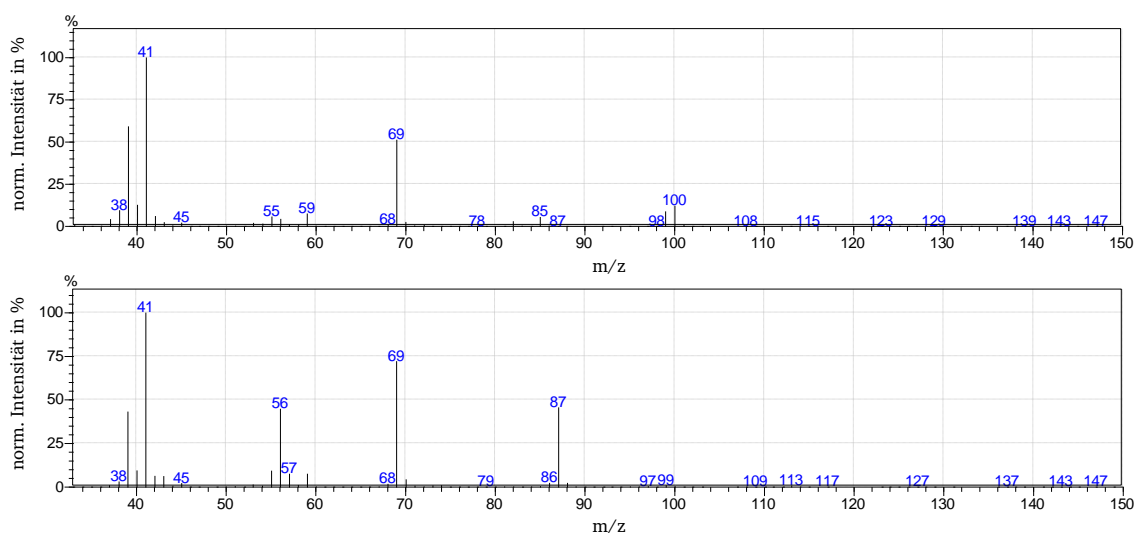


Abbildung 3.3: Massenspektren der Signale bei 2,6 min (oben) und 5,6 min (unten) aus Abbildung 3.2. Die Datenbank NIST08 zeigt für die beiden Spektren eine Übereinstimmung von 94 Prozent bzw. 96 Prozent mit den Referenzspektren von MMA (oben) bzw. nBMA (unten) an.

Der Massenspur m/z 56 im unteren Spektrum liegt ein abgespaltener Butylrest ($C_4H_8^+$) zugrunde, bei m/z 87 handelt es sich vermutlich um die protonierte Methacrylsäure ($C_4H_7O_2^+$). Die vermutlichen Fragmente sind in Abbildung 3.4 zusammengefasst, wobei für die Positionen der Ladungen plausible Stellen gewählt wurden. Zur Ermittlung der Fragmente wurde die Software „ACD MS Fragmenter“ (Version 12.5) unterstützend eingesetzt.

Neben den beiden Monomersignalen enthalten die Pyrogramme einige weitere Signale mit vergleichsweise geringen Intensitäten, die aufgrund ihrer Massenspektren als CO_2 (1,5 min), Propen (1,55 min), Buten (1,65 min), Butanal (2,05 min) und Butanol (2,4 min) identifiziert werden. Buten, welches von diesen Pyrolyseprodukten die größte Intensität in den Spektren aufweist und durch Abspaltung der Seitengruppe von nBMA entsteht, hat je nach Copolymer

einen Flächenanteil von etwa drei bis sieben Prozent an der Fläche des nBMA. Eine Einbeziehung der Nebenprodukte bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymeren könnte demnach trotz der weitgehenden Depolymerisation zu den Monomeren sinnvoll sein.

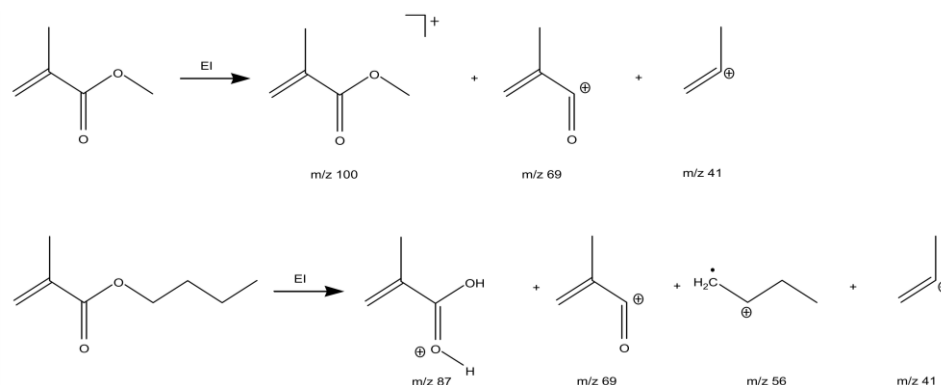


Abbildung 3.4: Häufige Fragmente der Massenspektren von MMA und nBMA: Das MMA-Molekülion (m/z 100), das Methacryloylion (m/z 69), das Propenylion (m/z 41), die protonierte Methacrylsäure (m/z 87) und das Butenylion (m/z 56).

3.1.2.1 Kalibrierung basierend auf Monomermischungen

Da Copolymere aus MMA und nBMA in der Pyrolyse nahezu vollständig zu den Monomeren abgebaut werden, bot sich eine Kalibrierung basierend auf Mischungen der beiden Monomeren an. Diese sind leicht verfügbar und die Probenvorbereitung ist nicht aufwendig. Es wurden fünf Kalibrierermischungen mit einer Konzentration von jeweils 25 g/L und unterschiedlichen Verhältnissen von MMA und nBMA in THF hergestellt. Die Copolymere wurden mit einer Konzentration von 5 g/L ebenfalls in THF gelöst.

Als Pyrolysetemperatur wurden 500°C gewählt. Bei der Wahl der Probenmenge musste zum einen auf eine ausreichend hohe Intensität der Signale geachtet werden, damit die Ergebnisse nicht durch das Untergrundrauschen verfälscht werden. Andererseits sollte auch eine Sättigung des Detektors vermieden werden, da dies ebenfalls Einfluss auf die Signalfächen hat und bis zur Abschaltung des Detektors aus Sicherheitsgründen führen kann. Als geeignet erwies sich eine Probenmenge von 25 μg bei einem Splitverhältnis von 1:200. Von jeder Probe wurden zwei Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Da die Monomere in den Probentiegeln sehr schnell verdampfen und sich damit das Verhältnis von MMA zu nBMA ändert, wurde für die Kalibrierung der Autosampler entfernt und die Monomermischungen manuell mit einer Mikroliterspritze direkt in den Pyrolyseofen injiziert.

Die Pyrogramme zeigen wie auch in Abbildung 3.2 in erster Linie zwei Signale, eines für jedes der Monomeren. Zur Kalibrierung wurden die Peakflächen der TIC-Kurven sowie der spezifischen Massenspuren m/z 41 und m/z 69 ermittelt. Diese Massenspuren stellen, wie in den Massenspektren zu erkennen ist, die beiden intensivsten Massensignale der beiden Monomere dar. Gegenüber dem TIC-Signal könnten sie den Vorteil bieten, dass die Ergebnisse nicht durch Verunreinigungen, die möglicherweise unter einem der Monomersignale liegen, beeinflusst werden.

Aus den erhaltenen Peakflächen wurden die Flächenanteile des MMA-Peaks an der Gesamtfläche berechnet ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{nBMA}})$), um sie gegen den MMA-Anteil der Kalibriermischungen aufzutragen. Eine Kalibrierung basierend auf Flächenanteilen ist einer Kalibrierung über die absoluten Peakflächen vorzuziehen, da sie unabhängig vom Ansprechverhalten des Massenspektrometers und der injizierten Probenmenge vergleichsweise konstante Werte liefert. Bei der Verwendung der absoluten Peakflächen ergaben sich hingegen stärkere Schwankungen, welche zunächst hauptsächlich aus unterschiedlichen Probenmengen, später jedoch zunehmend aus Verunreinigung des Massenspektrometers resultierten. Die absoluten Peakflächen wurden dabei in der Regel immer kleiner, was sich jedoch auf die Flächenverhältnisse weniger stark auswirkt, da alle Substanzen in ähnlicher Weise davon betroffen sind. Eine Kalibrierung über Flächenanteile bietet demnach Vorteile innerhalb einer Messreihe, und ist zudem langzeitstabiler als eine Kalibrierung über die absoluten Peakflächen. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Kalibrierung zusammengefasst, Tabelle 3.3 gibt die Flächenanteile wieder, die bei Messungen der Copolymeren erhalten wurden.

Die Flächenanteile unterscheiden sich, je nachdem welche Kalibrierung angewandt wurde, in geringem Maße. Dies hängt damit zusammen, dass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der jeweiligen Fragmente bei der Elektronenionisation für MMA und nBMA unterschiedlich hoch ist. Dass m/z 41 gegenüber dem TIC etwas höhere MMA-Flächenanteile aufweist, deutet folglich darauf hin, dass das Propenylion aus MMA mit einer höheren Wahrscheinlichkeit gebildet wird als aus nBMA.

Tabelle 3.2: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Kalibrierung mit Monomermischungen aus MMA und nBMA.

MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %		
	TIC	m/z 41	m/z 69
0	0,0	0,0	0,0
9,6	$3,8 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
31,0	$20,5 \pm 0,7$	$25,8 \pm 1,3$	$17,3 \pm 0,8$
50,4	$41,8 \pm 1,3$	$49,4 \pm 0,9$	$37,8 \pm 1,6$
70,0	$66,6 \pm 0,3$	$72,3 \pm 0,3$	$64,4 \pm 0,4$
90,9	$93,7 \pm 0,8$	$94,5 \pm 0,6$	$94,1 \pm 1,0$
100	100,0	100,0	100,0

Tabelle 3.3: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Messungen der Copolymeren aus MMA und nBMA.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %		
		TIC	m/z 41	m/z 69
CP1	30,1	$15,8 \pm 0,3$	$21,0 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,3$
CP2	63,9	$57,9 \pm 0,1$	$64,3 \pm 0,2$	$54,0 \pm 0,2$
CP3	86,2	$89,2 \pm 0,2$	$90,8 \pm 0,1$	$89,0 \pm 0,1$

In Abbildung 3.5 sind die erhaltenen Werte grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass alle Kalibrierkurven ähnliche Verläufe haben, jedoch leicht versetzt sind. Zur Anpassung wurde jeweils ein Polynom sechsten Grades verwendet.

Zunächst steigen die Flächenanteile des MMA-Peaks flach an, sodass sie in diesem Bereich kleinere Werte aufweisen als der Gewichtsanteil des MMA. Anschließend verlaufen die Kurven steiler, sodass die Flächenanteile des MMA-Peaks im oberen Bereich größer sind als die dazugehörigen Gewichtsanteile. Das heißt, dass das jeweils dominierende Monomer einen überproportionalen Flächenanteil aufweist. Dies hängt vermutlich mit dem Ansprechverhalten des Massenspektrometers zusammen, welches bei dieser Messreihe für geringe Probenmengen schwächer zu sein scheint als für größere. Geht man davon aus, dass bei der Elektronenionisation immer der gleiche Anteil der zur Verfügung stehenden Moleküle ionisiert wird und alle ionisierten Moleküle die gleiche Wahrscheinlichkeit haben den Quadrupol-Analysator zu passieren, dann ist vermutlich der Verstärkungseffekt des Detektors für dieses Phänomen verantwortlich. Da sich das Ansprechverhalten jedoch von Messreihe zu Messreihe unterscheiden kann und zudem substanzabhängig ist, kann man daraus keine allgemeingültigen Schlüsse ziehen, sondern jeweils nur für die betrachtete Messreihe.

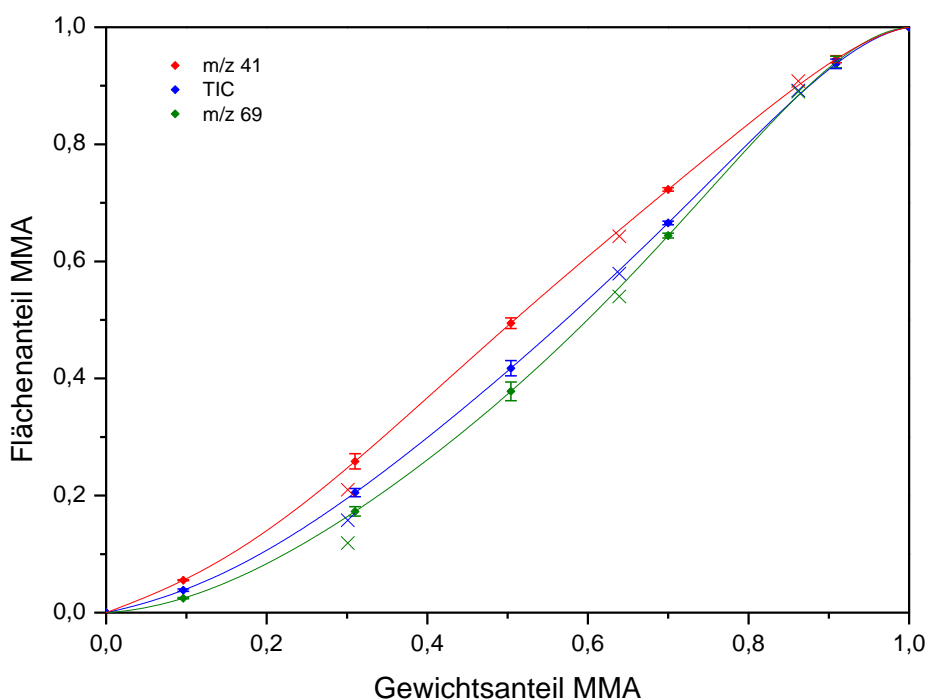


Abbildung 3.5: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von MMA in den Kalibriermischungen, TIC (blau), m/z 41 (rot), m/z 69 (grün). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere bei den jeweiligen Kalibrierungen erhalten wurden.

Zusätzlich sind in dem Diagramm auch die MMA-Flächenanteile, die für die drei Copolymere ermittelt wurden, gegen die tatsächlichen Gewichtsanteile aufgetragen. Auf diese Weise lässt sich sehr gut beurteilen, wie gut die Zusammensetzungen der Copolymeren mit der verwen-

deten Kalibrierung bestimmt werden können. Es zeigt sich, dass bei allen Copolymeren eine gute Übereinstimmung vorliegt.

Dies wird auch in Tabelle 3.4 deutlich, in der die mittels Py-GC/MS ermittelten Zusammensetzungen den Referenzdaten aus der ^1H -NMR-Spektroskopie gegenübergestellt sind. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den Kalibrierungen mit einer der spezifischen Massenspektren und dem TIC nur gering, wobei bei der Auswertung über die TIC-Flächen die besten Übereinstimmungen erhalten wurden. Die größte Abweichung von den Referenzdaten beträgt bei dieser Kalibrierung nur etwa drei Prozent (absolut).

Tabelle 3.4: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei monomerbasierter Kalibrierung.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3
NMR	30,1	63,9	86,2
m/z 41	$26,8 \pm 0,2$	$63,0 \pm 0,1$	$87,1 \pm 0,1$
m/z 69	$25,0 \pm 0,2$	$62,9 \pm 0,1$	$86,9 \pm 0,1$
TIC	$26,6 \pm 0,2$	$63,5 \pm 0,1$	$86,7 \pm 0,2$

Letztlich erwies sich die vergleichsweise einfache Kalibrierung basierend auf Monomermischungen als durchaus geeignet für die Bestimmung der Zusammensetzungen von Copolymeren aus MMA und nBMA. Da bei der zur Verfügung stehenden Anlage kein Autosampler für Flüssiginjektionen vorhanden ist und die Messungen für die Kalibrierung manuell gestartet werden mussten, ist diese Methode jedoch aufwendiger als Kalibrierungen mit Feststoffproben. Eine Vorbereitung der Proben in den Tiegel, die für den Autosampler vorgesehen sind, kommt bei diesen Monomeren ebenfalls nicht in Frage, da sie zu schnell verdampfen und somit das Ergebnis verfälscht werden würde. Aus diesem Grund wurde im Folgenden weitgehend auf monomerbasierte Kalibriermethoden verzichtet.

3.1.2.2 Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends

Homopolymerblends lassen sich bei unvernetzten Poly(meth)acrylaten einfach in Lösung herstellen. Damit ist sowohl die Homogenität der Mischungen gewährleistet als auch eine gute Dosierbarkeit unter Zuhilfenahme einer Mikroliterspritze. Für diese Kalibrierung wurden die beiden Homopolymere, die drei Copolymere sowie fünf Homopolymerblends unterschiedlicher Zusammensetzungen mit einer Konzentration von jeweils 5 g/L in THF gelöst. Für die Messungen wurde eine Pyrolysetemperatur von 500°C verwendet und ein Splitverhältnis von 1:100 eingestellt. Jeweils 4 μL der Lösungen (entspricht 20 μg Polymer) wurden in die Tiegel gegeben. Es wurden jeweils zwei Wiederholungsmessungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

In Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Neben den beiden spezifischen Massenspuren m/z 41 und m/z 69 sowie dem TIC, sind hier auch die MMA-Flächenanteile unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.1.2 genannten Nebenprodukte Buten und Butanol aufgeführt ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{nBMA}} + F_{\text{Buten}} + F_{\text{Butanol}})$; Summe TIC). Da diese dem nBMA zugerechnet werden, reduziert sich dadurch der Flächenanteil des MMA-Peaks gegenüber der Kalibrierung über den TIC der Monomeren.

Tabelle 3.5: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends aus PMMA und PnBMA.

PMMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %			
	m/z 41	m/z 69	TIC	Summe TIC
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	$8,4 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$
30	$30,9 \pm 0,1$	$22,4 \pm 0,1$	$25,6 \pm 0,1$	$24,5 \pm 0,1$
50	$55,8 \pm 0,3$	$46,1 \pm 0,2$	$50,0 \pm 0,2$	$48,5 \pm 0,3$
70	$78,4 \pm 0,6$	$71,8 \pm 0,2$	$74,8 \pm 0,6$	$73,3 \pm 0,8$
90	$95,0 \pm 0,2$	$93,1 \pm 0,2$	$94,0 \pm 0,3$	$93,2 \pm 0,3$
100	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 3.6: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Messungen der Copolymeren aus MMA und nBMA.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %			
		m/z 41	m/z 69	TIC	Summe TIC
CP1	30,1	$30,0 \pm 0,2$	$21,8 \pm 0,2$	$24,8 \pm 0,1$	$24,0 \pm 0,1$
CP2	63,9	$68,9 \pm 0,2$	$60,9 \pm 0,2$	$64,4 \pm 0,2$	$63,4 \pm 0,1$
CP3	86,2	$92,1 \pm 0,3$	$89,3 \pm 0,3$	$90,5 \pm 0,3$	$89,8 \pm 0,3$

Abbildung 3.6 zeigt die Auftragung der MMA-Flächenanteile gegen die Gewichtsanteile von PMMA in den Homopolymerblends sowie die Flächenanteile, die bei Messungen der Copolymeren ermittelt wurden. Zur Anpassung wurde jeweils ein Polynom vierten Grades verwendet.

Auch in diesem Fall zeigen alle Copolymere unabhängig von der Art der Auswertung eine sehr gute Übereinstimmung mit den Kalibrierkurven. In Tabelle 3.7 sind die erhaltenen Zusammensetzungen aufgeführt. Die Übereinstimmung mit den Daten der NMR-Spektroskopie führt bei Verwendung des TIC und der spezifischen Massenspuren in etwa zu den gleichen Ergebnissen. Die Berücksichtigung der Nebenprodukte scheint sinnvoll zu sein, da die Zusammensetzungen dadurch noch etwas näher an den Referenzwerten liegen als bei den anderen Kalibrierungen, die nur die Monomere berücksichtigen. Die größte Abweichung von den Referenzdaten beträgt bei dieser Kalibriermethode lediglich 1,9 Gew.-%.

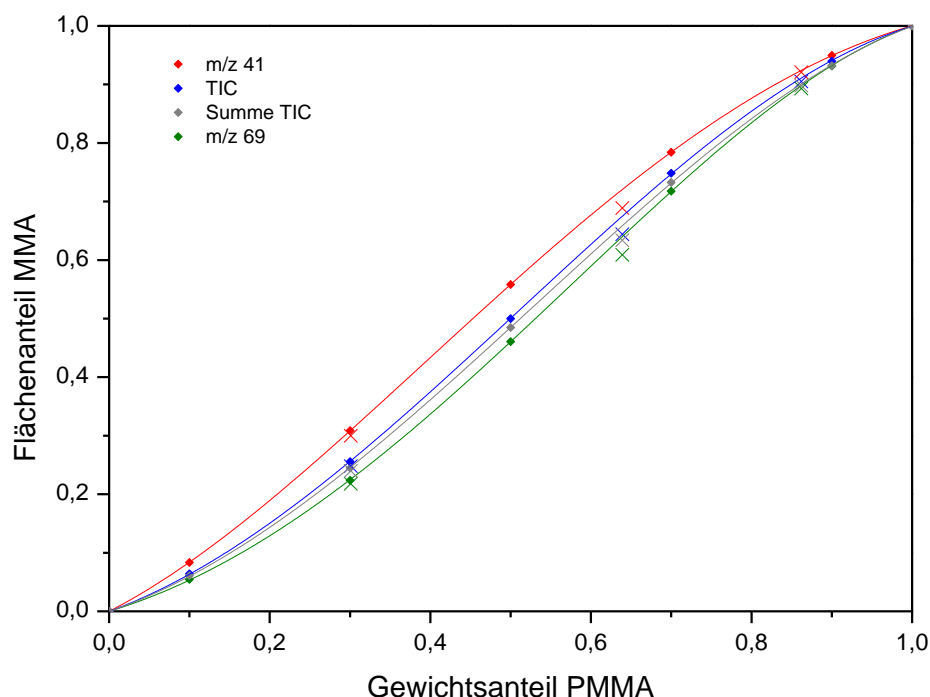


Abbildung 3.6: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends, TIC (blau), m/z 41 (rot), m/z 69 (grün), Summe TIC (grau). Mit X sind die Flächenanteile der Copolymeren gekennzeichnet, die bei den jeweiligen Kalibrierungen erhalten wurden.

Diese Variante der Kalibrierung bietet den Vorteil, dass die entstehenden Nebenprodukte für die Auswertung nicht verloren gehen, was besonders bei Polymeren zum Tragen kommt, die bei der Pyrolyse nicht überwiegend zu den Monomeren abgebaut werden, sondern zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil Nebenprodukte bilden. Zu beachten ist dabei jedoch, dass eindeutig bekannt sein muss, welchem Polymerbestandteil die Nebenprodukte zuzuordnen sind und dass die einfache Addition der Peakflächen strenggenommen nicht korrekt ist, da die verschiedenen Substanzen unterschiedliche spezifische Responsefaktoren aufweisen. Aufgrund der geringen Mengen an relevanten Nebenprodukten scheint dies hier jedoch vernachlässigbar zu sein.

Tabelle 3.7: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3
NMR	30,1	63,9	86,2
m/z 41	29,3 ± 0,1	61,1 ± 0,1	85,8 ± 0,3
m/z 69	29,4 ± 0,1	61,5 ± 0,2	85,6 ± 0,4
TIC	29,3 ± 0,1	61,5 ± 0,1	85,5 ± 0,3
Summe TIC	29,5 ± 0,1	62,0 ± 0,1	85,9 ± 0,2

Auch die Verwendung der spezifischen Massenspuren kann nützlich sein, besonders dann, wenn viele Signale im Pyrogramm auftauchen und diese sich teilweise überlagern, was bei Anwesenheit von weiteren Polymerbestandteilen oder Zuschlagstoffen passieren kann. Wenn die entsprechenden Massenspuren in dem überlagernden Signal nicht vorkommen, sind diese für das Monomer spezifisch und führen vermutlich zuverlässiger zu den korrekten Zusammensetzungen als die TIC-Flächen. Da dies jedoch bei den vorliegenden Proben nicht der Fall ist, können die TIC-Flächen problemlos ausgewertet werden. Bei den weiteren Messungen in diesem Projekt wurden die spezifischen Massenspuren zwar stets ebenfalls ausgewertet, die Ergebnisse sind jedoch nicht mehr aufgeführt, da sie sich nicht wesentlich von den Ergebnissen bei Auswertung der TIC-Peakflächen unterscheiden.

Insgesamt ergab sich bei Verwendung von Homopolymerblends aus PMMA und PnBMA ein leichter Vorteil gegenüber der Verwendung von Monomermischungen. Einerseits wurden die Zusammensetzungen der Copolymeren etwas besser wiedergegeben. Andererseits besteht der größere Vorteil jedoch darin, dass die Messungen in automatisierter Form durchgeführt werden konnten und nicht wie bei der monomerbasierten Kalibrierung eine aufwendige manuelle Injektion notwendig war, die zudem stärker fehlerbehaftet ist.

3.1.3 P(MMA-co-tBMA)

Bei Copolymeren aus MMA und tBMA handelt es sich genauso wie beim vorherigen System und reine Methacrylatcopolymeren. Der Unterschied besteht darin, dass bei der Pyrolyse nicht bevorzugt die beiden Monomere freigesetzt werden, sondern die tBMA-Einheiten Isobuten abspalten. Abbildung 3.7 zeigt die Pyrogramme, die für das Homopolymer PtBMA sowie für die Copolymeren aus MMA und tBMA bei einer Pyrolysetemperatur von 450°C erhalten wurden.

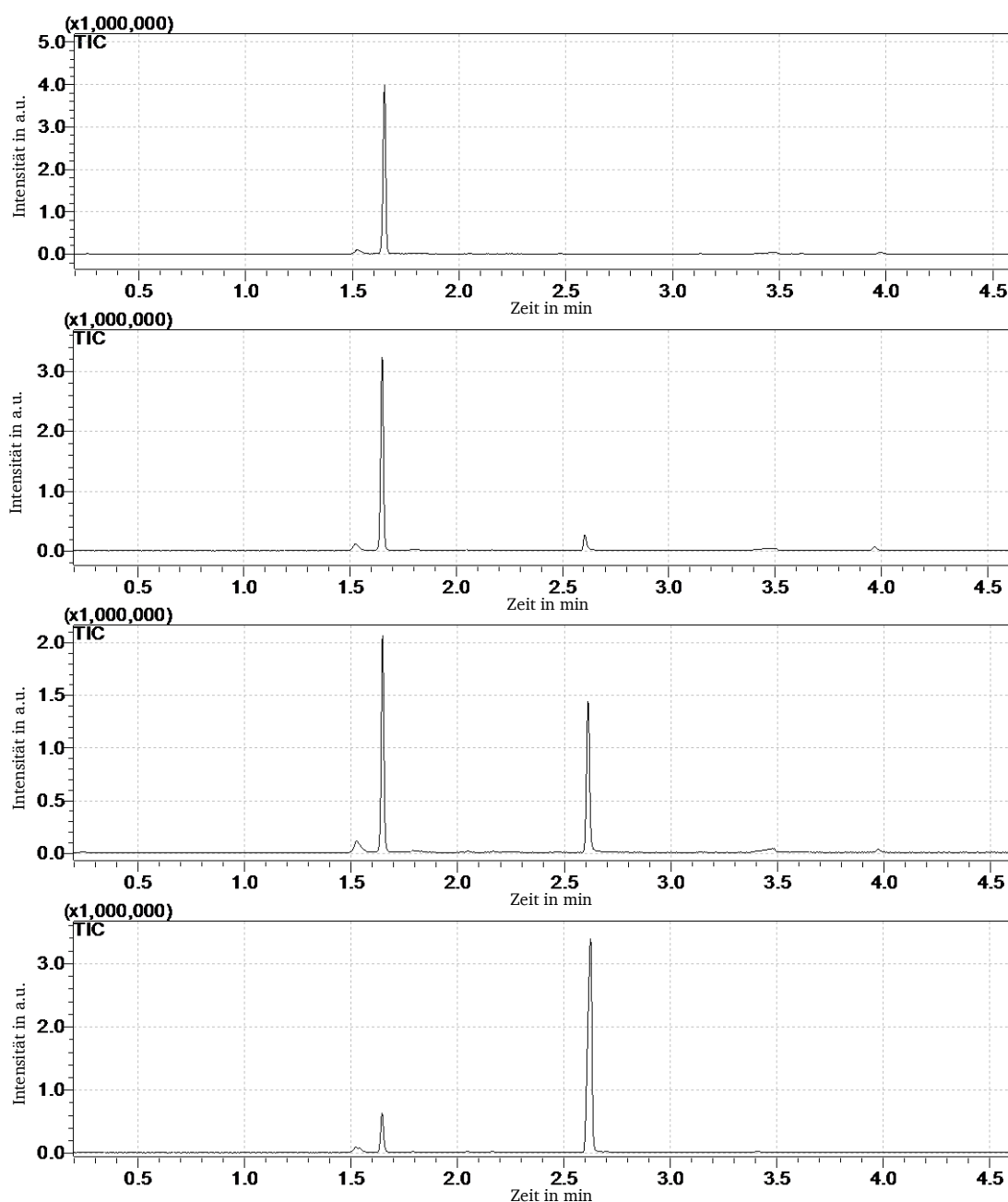


Abbildung 3.7: Pyrogramme (TIC) von PtBMA (oben) sowie von den verwendeten MMA-tBMA-Copolymeren, gemessen bei 450°C: CP1 (19,9 Gew.-% MMA, 2. von oben); CP2 (48,3 Gew.-% MMA, 3. von oben); CP3 (79,8 Gew.-% MMA, unten).

In den Pyrogrammen der Copolymeren sind im Wesentlichen zwei Peaks zu erkennen, die auf die beiden Bestandteile der Copolymeren zurückzuführen sind. Daneben sind auch einige Nebenprodukte enthalten. Sie weisen zwar vergleichsweise geringe Intensitäten auf, jedoch ist ihr Anteil höher als es bei den MMA-nBMA-Copolymeren der Fall war.

In Abbildung 3.8 bis Abbildung 3.12 sind die Massenspektren der Pyrolyseprodukte des PtBMA und mögliche Strukturen der Fragmentierungsprodukte gezeigt. Für die aufgeführten Pyrolyseprodukte wurden bei Datenbankabgleich mit NIST08 Übereinstimmungen zwischen 91 und 97 Prozent erhalten. In den Pyrogrammen der Copolymeren ist bei 2,6 min zusätzlich das Signal von MMA vorhanden (siehe Abschnitt 3.1.1).

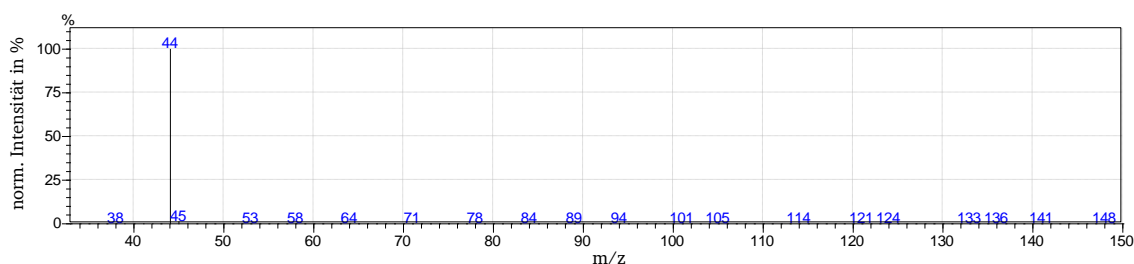


Abbildung 3.8: Massenspektrum des Peaks bei 1,5 min (in PtBMA). Es wird als Spektrum von CO_2 identifiziert (97 % Übereinstimmung).

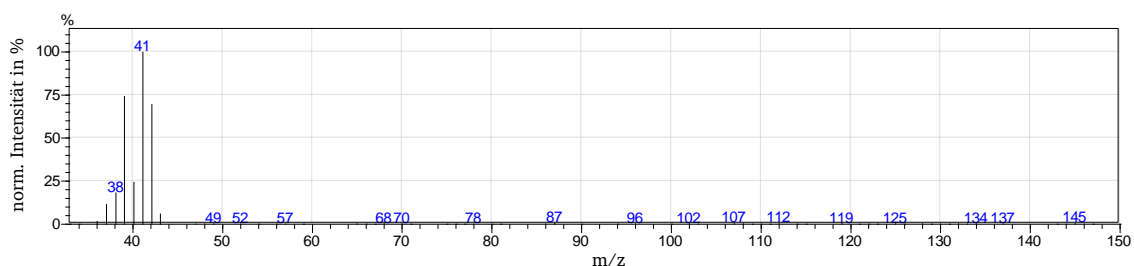


Abbildung 3.9: Massenspektrum des Peaks bei 1,55 min (in PtBMA). Es wird als Spektrum von Propen identifiziert (93 % Übereinstimmung).

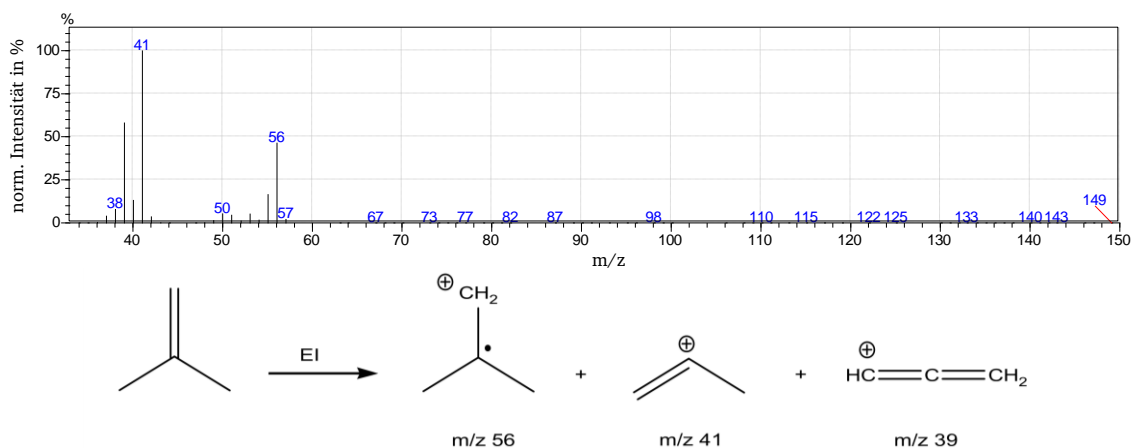


Abbildung 3.10: Massenspektrum des Peaks bei 1,65 min (in PtBMA) und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Isobuten identifiziert (97 % Übereinstimmung).

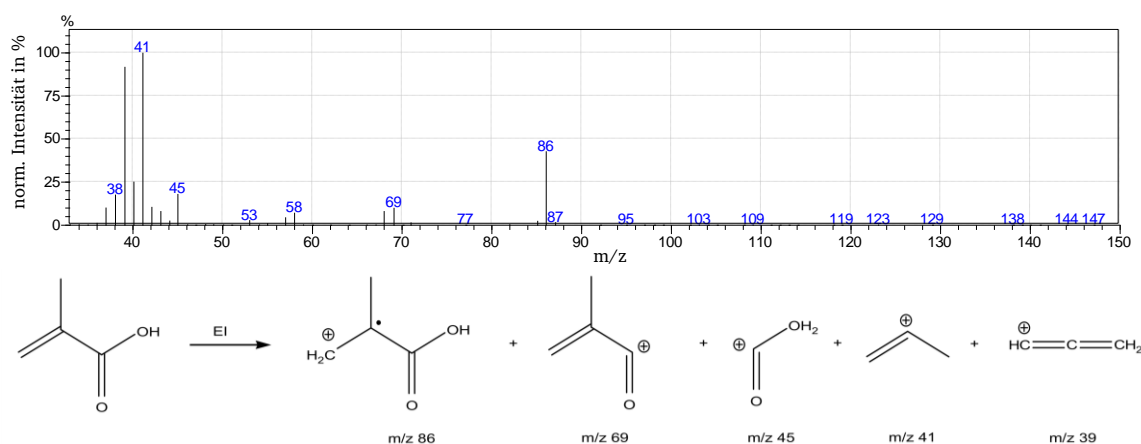


Abbildung 3.11: Massenspektrum des Peaks bei 3,45 min (in PtBMA) und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum der Methacrylsäure identifiziert (94 % Übereinstimmung).

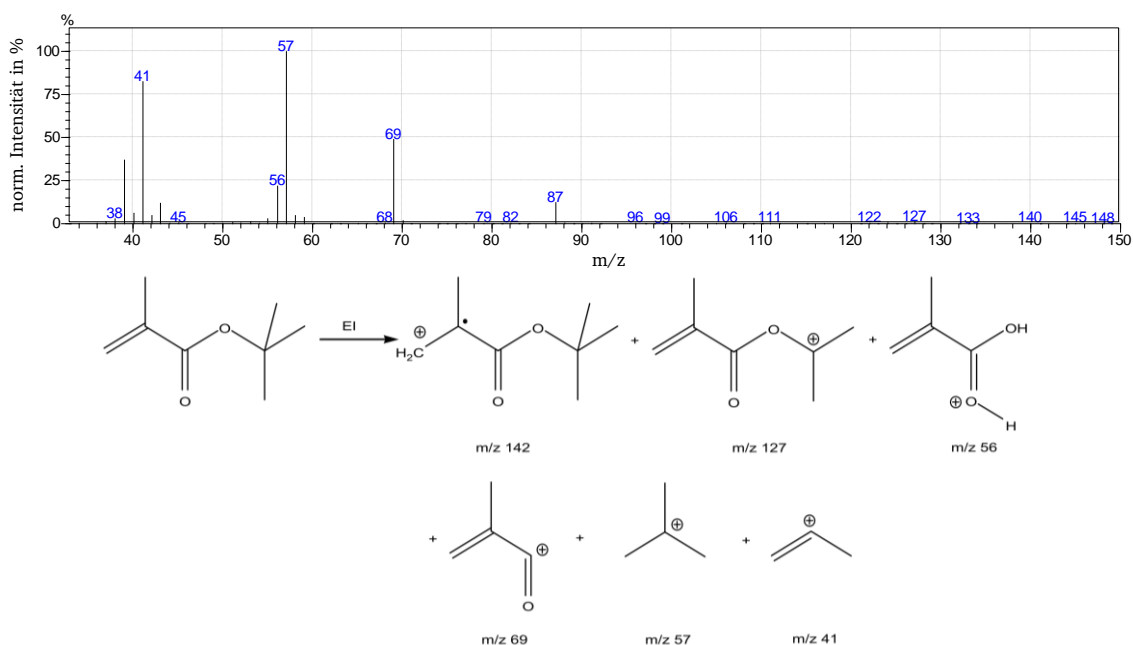


Abbildung 3.12: Massenspektrum des Peaks bei 3,95 min (in PtBMA) und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von tBMA identifiziert (91 % Übereinstimmung).

Bei dem größten Signal im Pyrogramm von PtBMA handelt es sich um Isobuten, der Flächenanteil beträgt etwa neunzig Prozent. Offensichtlich neigt die *tert*-Butylgruppe im PtBMA im Gegensatz zur *n*-Butylgruppe im PnBMA sehr stark dazu, bei der Pyrolyse abgespalten zu werden. Daher kommt es nur zu einem geringen Anteil zur Freisetzung des Monomeren durch Depolymerisation (Unzipping). Der Peak von tBMA weist aus diesem Grund lediglich einen Flächenanteil von etwa zwei Prozent auf.

Die weiteren gefundenen Pyrolyseprodukte lassen sich aufgrund der Abspaltung der *tert*-Butylgruppe erklären. Zum einen kann durch Depolymerisation einer tBMA-Einheit, die bereits die *tert*-Butylgruppe verloren und ein Proton abstrahiert hat, Methacrylsäure freigesetzt werden. Ihr Flächenanteil beträgt etwa drei Prozent. Daneben kann im Anschluss an die Ab-

spaltung der *tert*-Butylgruppe auch CO₂ abgespalten werden, sodass nur das Kettenrückgrat übrig bleibt. Aus diesem wird letztlich Propen freigesetzt. CO₂ und Propen weisen zusammen etwa einen Flächenanteil von fünf Prozent auf und sind chromatographisch nicht ausreichend getrennt.

Insgesamt entstehen somit bei diesem Prozess aus den in das Polymer eingebauten tBMA-Einheiten vier Pyrolyseprodukte, wobei das Hauptprodukt Isobuten ist und das Monomer nur in geringen Mengen freigesetzt wird. Im Gegensatz dazu zeigten Vergleichsmessungen, dass bei der Pyrolyse des tBMA-Monomeren nur ein Bruchteil der *tert*-Butylgruppen abgespalten wird. Bei einer Temperatur von 450°C betrug der Flächenanteil des Isobutenpeaks lediglich zwölf Prozent. Zur Berechnung der Flächenanteile für die Kalibrierkurve würde bei einer monomerbasierten Kalibrierung somit größtenteils das tBMA-Monomer, nicht jedoch das bei der Pyrolyse von Polymeren flächenmäßig intensivere Isobuten erfasst werden. Deshalb erscheint eine monomerbasierte Kalibrierung nicht sinnvoll und es wurde untersucht, ob eine Kalibrierung auf Basis der Homopolymerblends zur Bestimmung der Zusammensetzung geeignet ist.

3.1.3.1 Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends

Fünf Homopolymerblends unterschiedlicher Zusammensetzungen, sowie die Homo- und die Copolymere wurden jeweils in einer Konzentration von 5 g/L in THF gelöst. Die Pyrolysetemperatur bei den Messungen betrug 450°C. Als Probenmenge wurden 20 µg bei einem Splitverhältnis von 1:100 eingesetzt und jeweils zwei Wiederholungsmessungen durchgeführt. In Tabelle 3.8 und Tabelle 3.9 sind die Ergebnisse der Kalibrierung und der Messungen der Copolymeren zusammengefasst. In Abbildung 3.13 sind die Flächenanteile des MMA-Peaks gegen die Zusammensetzungen der Homopolymerblends aufgetragen. Zur Anpassung der Kalibrierkurven wurden Polynome vierten Grades verwendet. Für die Berechnung der Flächenanteile des MMA-Peaks wurden die Fläche des Isobutenpeaks ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{IB}})$) bzw. die Summe der Flächen von Isobuten, Methacrylsäure und tBMA ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{IB}} + F_{\text{MS}} + F_{\text{tBMA}})$; Summe TIC) herangezogen.

Tabelle 3.8: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends aus PMMA und PtBMA.

PMMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil ± Standardabweichung in %	
	Isobuten TIC	Summe TIC
0	0,0	0,0
9,9	12,0 ± 0,3	11,0 ± 0,2
29,6	42,4 ± 0,6	40,3 ± 0,5
49,8	67,0 ± 0,2	65,4 ± 0,2
69,7	85,8 ± 0,4	85,0 ± 0,4
89,9	96,6 ± 0,2	96,5 ± 0,2
100	100,0	100,0

Tabelle 3.9: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Messungen der Copolymeren aus MMA und tBMA.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %	
		Isobuten TIC	Summe TIC
CP1	19,9	$9,5 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,2$
CP2	48,3	$48,0 \pm 1,7$	$45,5 \pm 1,5$
CP3	79,8	$88,5 \pm 0,1$	$87,8 \pm 0,2$

Da die Flächen der Nebenprodukte im Vergleich zu Isobuten sehr klein sind, wirkt sich deren Berücksichtigung nur geringfügig auf die Kalibrierkurve aus. Die MMA-Flächenanteile in Tabelle 3.8 unterscheiden sich zwischen den beiden Auswerteverfahren nur um maximal zwei Prozent. In den verwendeten Blends sind die Flächenanteile des MMA-Peaks dabei stets höher als dessen Anteil in der Mischung. Dies lässt darauf schließen, dass der apparente Responsefaktor von MMA etwas höher ist als der von Isobuten.

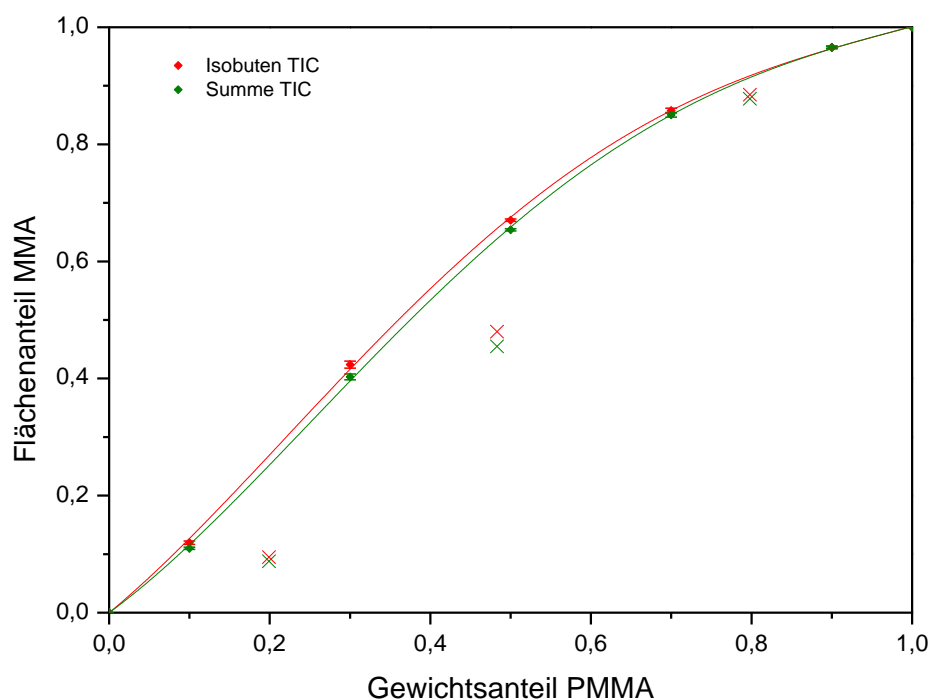


Abbildung 3.13: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends, Isobuten TIC (rot), Summe TIC (grün). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden.

In Abbildung 3.13 wurden zusätzlich zu den Kalibrierkurven die Flächenanteile eingetragen, die bei Messungen der Copolymeren erhalten wurden. Es zeigt sich eine große Diskrepanz zwischen den erwarteten und den gemessenen Flächenanteilen, wobei der Unterschied unabhängig davon ist, ob lediglich der Isobutenpeak berücksichtigt wurde, oder auch die Nebenprodukte.

Tabelle 3.10 kann entnommen werden wie stark sich dies auf die ermittelten Zusammensetzungen der Copolymeren auswirkt. Es werden systematisch um bis zu 15 Prozent (absolut) zu niedrige MMA-Anteile erhalten, was im Vergleich zu den MMA-nBMA-Copolymeren, bei denen die mittleren Abweichungen unter zwei Prozent lagen, eine sehr große Abweichung darstellt. Die relativen Abweichungen bezogen auf die Anteil an MMA betragen bei CP1 über fünfzig Prozent, bei CP2 etwa ein Drittel und bei CP3 etwa zehn Prozent. Die relativen Abweichungen sinken somit mit steigendem MMA-Anteil.

Tabelle 3.10: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3
NMR	19,9	48,3	79,8
Isobuten TIC	$8,2 \pm 0,1$	$33,8 \pm 1,4$	$73,6 \pm 0,2$
Summe TIC	$7,8 \pm 0,1$	$33,9 \pm 1,1$	$73,8 \pm 0,2$

Um zu ermitteln, weshalb die Flächenanteile des MMA-Peaks in den Copolymeren deutlich kleiner sind als in Homopolymerblends mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, wurden die apparenten Responsefaktoren Rf_{app} von MMA und Isobuten gemäß Gleichungen 2.4 berechnet und in Abhängigkeit der Gewichtsanteile an MMA aufgetragen (Abbildung 3.14). Anhand dieser Auftragung kann der Grund für die beobachteten Resultate abgelesen werden. Beim Vergleich der Responsefaktoren von MMA in den Copolymeren (schwarze X) mit denen in Homopolymerblends (schwarze Vierecke) fällt auf, dass erstere deutlich niedriger sind. Der Unterschied ist dabei umso größer, je niedriger der MMA-Anteil des Copolymeren ist. Das heißt, dass in statistischen Copolymeren mit tBMA der Abbaumechanismus so verändert wird, dass ein geringerer Anteil des enthaltenen MMA als Monomer freigesetzt wird als aus einem Homopolymer. In segmentierten Copolymeren wäre hingegen ein Verhalten analog zum Homopolymer zu erwarten. Der Einfluss bei statistischen Copolymeren hängt vermutlich mit der Abspaltung der *tert*-Butylgruppe zusammen, in deren Folge der Depolymerisationsmechanismus nicht wie gewohnt ablaufen kann. Dabei werden möglicherweise Fragmente gebildet, die MMA oder Bruchstücke davon enthalten und über andere Mechanismen als die Depolymerisation umgesetzt werden.

Vergleicht man hingegen die apparenten Responsefaktoren von Isobuten (rot), so zeigt sich, dass die Differenz zwischen Copolymeren und Blends deutlich kleiner ist. In diesem Fall ist es sogar so, dass die Responsefaktoren in den Copolymeren geringfügig höher sind. Offenbar wird die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe nur geringfügig durch die Anwesenheit der MMA-Einheiten beeinflusst. Der Grund hierfür könnte sein, dass die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe bei der gewählten Temperatur schneller abläuft als die Depolymerisationsreaktion.

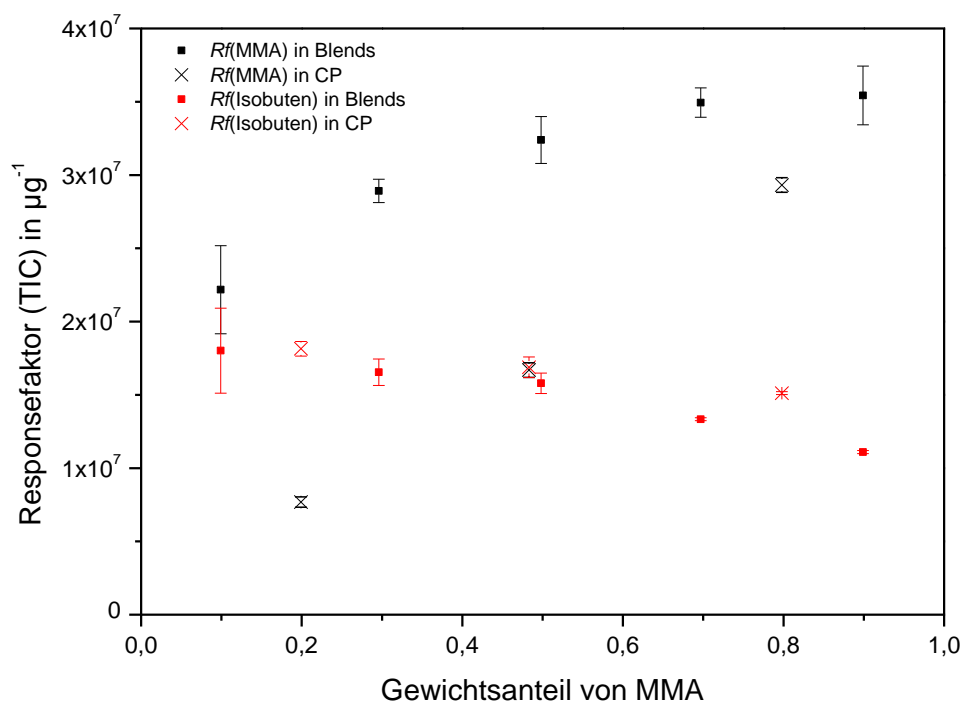


Abbildung 3.14: Vergleich der apparenten Responsefaktoren von MMA (schwarz) und Isobuten (rot) in den Homopolymerblends (■) und den Copolymeren (X), aufgetragen gegen den MMA-Gewichtsanteil.

Anhand des Vergleichs der apparenten Responsefaktoren lässt sich somit ableiten, weshalb die MMA-Flächenanteile bei Copolymeren deutlich kleiner sind als in Homopolymerblends vergleichbarer Zusammensetzungen. Während die apparenten Responsefaktoren von MMA im Vergleich zum Homopolymeren deutlich absinken, steigen die von Isobuten leicht an. Daraus resultieren für die Copolymere bei einer Kalibrierung mit Homopolymerblends schließlich zu geringe Anteile an MMA.

Bei Betrachtung der apparenten Responsefaktoren der Homopolymerblends zeigt sich eine weitere interessante Beobachtung: Je höher der Anteil der jeweiligen Komponente ist, desto höher ist auch der dazugehörige Responsefaktor. Bei den Homopolymeren wären jedoch probenmengenunabhängige Responsefaktoren zu erwarten gewesen. Dieses unerwartete Verhalten kann mit der Pyrolyse und dem anschließenden Splitten des Gasstroms zusammenhängen. Wenn etwa eine bestimmte Menge an entstandenen Pyrolyseprodukten adsorbiert wird und dadurch nicht zur Analyse gelangt, so kann sich dies bei kleinen Probenmengen prozentual stärker auswirken als bei großen und führt letztlich zu den kleineren Werten für die Responsefaktoren bei kleinen Probenmengen.

3.1.3.2 Auswertung basierend auf Peakflächen von Isobuten

Nach den vorherigen Ausführungen können die Flächenanteile des MMA-Peaks nicht verwendet werden, um die Zusammensetzung der Copolymeren auf Basis einer Homopolymerblendkalibrierung zu bestimmen. Es müssten idealerweise Copolymere für die Kalibrierung verwendet werden, um die Mechanismen der Pyrolyse in Copolymeren korrekt abzubilden.

Aus den aufgetragenen Daten ergibt sich jedoch eine alternative Möglichkeit der Kalibrierung. Da der Mechanismus der Isobutenabsplattung nur geringfügig davon beeinflusst wird, ob tBMA im Homopolymer oder in einem Copolymer mit MMA eingebaut ist, kann eine Kalibrierung auf Basis der absoluten Peakflächen von Isobuten und den Polymereinwaagen erfolgen. Die hierfür notwendigen Daten sind in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 zusammengestellt.

Tabelle 3.11: Eingesetzte Probenmengen von PtBMA und ermittelte Peakflächen von Isobuten.

Probenmenge PtBMA in μg	Peakfläche von Isobuten (TIC) in a.u.
2,02	$2,22 \cdot 10^5 \pm 0,03 \cdot 10^5$
6,06	$8,00 \cdot 10^5 \pm 0,01 \cdot 10^5$
10,04	$1,57 \cdot 10^6 \pm 0,07 \cdot 10^6$
14,08	$2,31 \cdot 10^6 \pm 0,12 \cdot 10^6$
18,02	$3,21 \cdot 10^6 \pm 0,53 \cdot 10^6$
20,00	$3,61 \cdot 10^6 \pm 0,05 \cdot 10^6$

Tabelle 3.12: In Copolymeren enthaltene Probenmengen von tBMA und ermittelte Peakflächen von Isobuten.

Probe	Probenmenge tBMA in μg	Peakfläche von Isobuten (TIC) in a.u.
CP1	16,02	$2,88 \cdot 10^6 \pm 0,07 \cdot 10^6$
CP2	10,34	$1,73 \cdot 10^6 \pm 0,07 \cdot 10^6$
CP3	4,04	$6,05 \cdot 10^5 \pm 0,05 \cdot 10^5$

Abbildung 3.15 zeigt die Auftragung der Peakflächen von Isobuten gegen die eingesetzte Menge von PtBMA, sowie die Peakflächen, die bei Messungen der Copolymeren erhalten wurden. Zur Anpassung der Kalibrierkurve wurde ein Polynom dritten Grades verwendet. Es wird deutlich, dass die Flächen bei den Copolymeren zwar stets oberhalb der Kalibrierkurve liegen, die Abweichungen von der Kalibrierkurve jedoch gering sind.

Die auf Basis dieser Kalibrierung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 aufgeführt. Da die apparenten Responsefaktoren von Isobuten in den Copolymeren etwas größer sind als in den Blends und die ermittelten Peakflächen der Copolymeren somit etwas oberhalb der Kalibrierkurve liegen, ergeben sich systematisch geringfügig zu hohe tBMA-Anteile, bzw. zu niedrige MMA-Anteile. Letztere liegen etwa drei bis vier Prozent unterhalb der Anteile, die mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. Dies stellt zwar noch kein optimales Ergebnis dar, doch im Vergleich zu der Kalibrierung über die Flächenanteile, bei der die Differenz bis zu 15 Prozent betrug, erzielt man eine erhebliche Verbesserung.

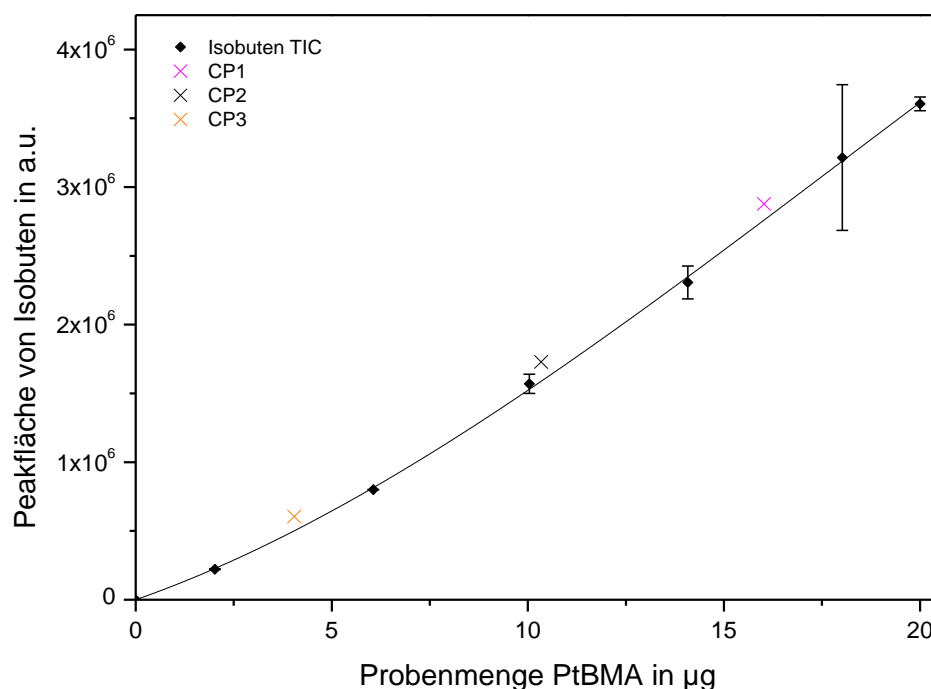


Abbildung 3.15: Auftragung der Peakflächen des TIC von Isobuten (♦) gegen die Probenmenge von PtBMA. Mit X gekennzeichnet sind die Peakflächen, die bei Messungen der Copolymeren erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange).

Tabelle 3.13: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis der Isobuten-Peakflächen.

Kalibriermethode	MMA-Gewichtsanteil \pm Standardabweichung in %		
	CP1	CP2	CP3
NMR	19,9	48,3	79,8
Isobuten TIC	17,2 \pm 1,6	44,7 \pm 1,7	76,3 \pm 0,2

Letztlich wurde bei diesem Copolymersystem deutlich, dass es auch bei relativ einfachen Copolymeren, die lediglich aus zwei Methacrylaten aufgebaut sind, zu Problemen bei der Bestimmung der Zusammensetzung mittels Py-GC/MS kommen kann.

Da bei PtBMA der Depolymerisationsmechanismus nicht bevorzugt stattfindet und es stattdessen überwiegend zur Abspaltung der *tert*-Butylgruppe kommt, entfällt die Möglichkeit der Kalibrierung auf Basis von Monomermischungen. Auch eine Kalibrierung über die Flächenanteile des MMA-Peaks, die sich bei Copolymeren aus MMA und nBMA bewährt hat, stellt hier kein geeignetes Verfahren dar. Aufgrund des abweichenden Mechanismus zwischen PMMA und Copolymeren aus MMA und tBMA, sinken die apparenten Responsefaktoren von MMA teilweise deutlich, sodass dessen Anteile in den Copolymeren nicht korrekt wiedergegeben werden.

Allerdings ist der Pyrolysemechanismus bezüglich der Abspaltung der *tert*-Butylgruppe in Homo- und Copolymeren offenbar vergleichbar. Deshalb kann die Zusammensetzung mit Hilfe der Peakflächen von Isobuten ermittelt werden. Trotz einer leichten systematischen Er-

mittlung zu niedriger MMA-Anteile ist die Übereinstimmung mit den Referenzdaten aus den NMR-Messungen gut. Da die Kalibrierung auf absoluten Peakflächen beruht, sind jedoch eine exakte Probenkonzentration und eine sorgfältige Dosierung sehr wichtig. Eine zusätzliche Verbesserung ließe sich eventuell durch Verwendung eines internen Standards erzielen. Auf eine systematische Untersuchung hierzu wurde jedoch verzichtet.

3.1.4 P(MMA-co-nBA)

Bei Copolymeren aus MMA und nBA sind anders als bei den bisher untersuchten Proben nicht zwei Methacrylate enthalten, sondern ein Methacrylat und ein Acrylat. Aufgrund des sich unterscheidenden Pyrolysemechanismus bei Polyacrylaten (siehe Abbildung 2.7) und des dabei möglichen H-Shifts ist nun davon auszugehen, dass außer den Monomeren auch Fragmente gebildet werden, die aus mehreren Monomereinheiten aufgebaut sind. Abbildung 3.16 zeigt das Pyrogramm von PnBA bei einer Pyrolysetemperatur von 450°C. Darin ist eine Vielzahl an Pyrolyseprodukten zu erkennen, die zunächst identifiziert wurden.

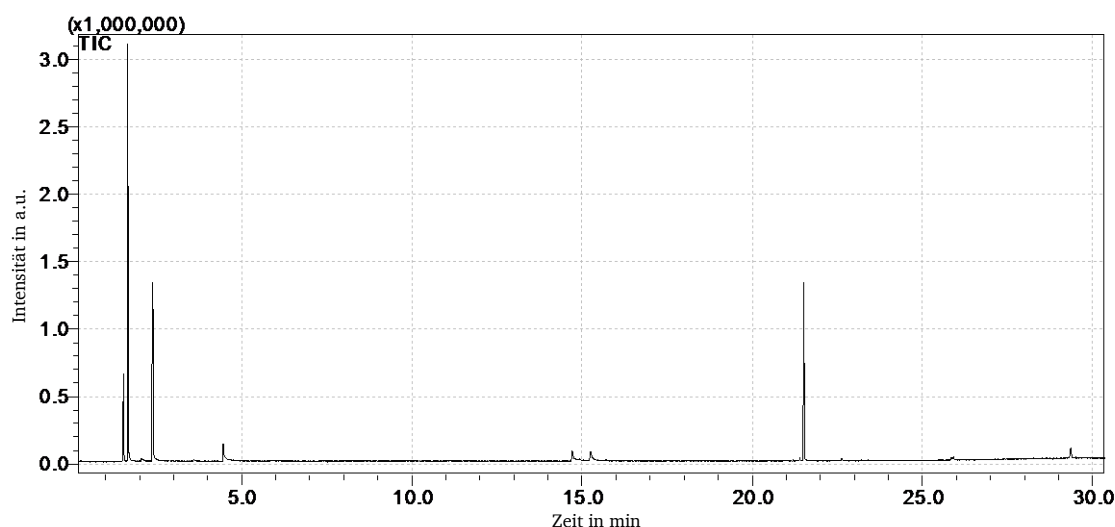


Abbildung 3.16: Pyrogramm (TIC) von PnBA bei einer Pyrolysetemperatur von 450°C.

In Abbildung 3.17 bis Abbildung 3.25 sind die Massenspektren der flächenmäßig signifikanten Pyrolyseprodukte gezeigt. Da nicht allen Spektren mit Hilfe der Datenbank NIST08 eine Struktur zugeordnet werden konnte, wurde daneben erneut die Software „ACD MS Fragmenter“ eingesetzt und Literatur zum Vergleich herangezogen.

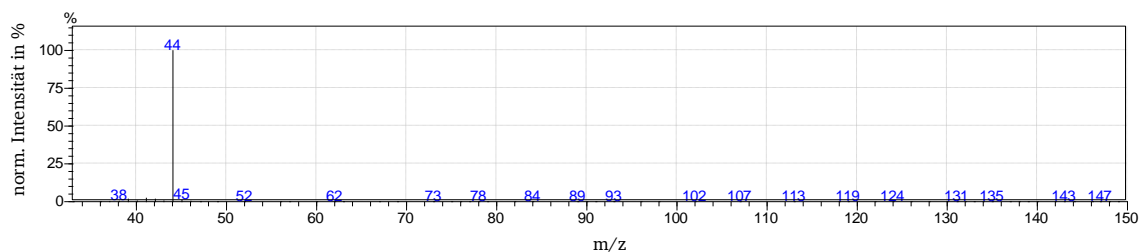


Abbildung 3.17: Massenspektrum des Peaks bei 1,5 min. Es wird als Spektrum von CO₂ identifiziert (94 % Übereinstimmung).

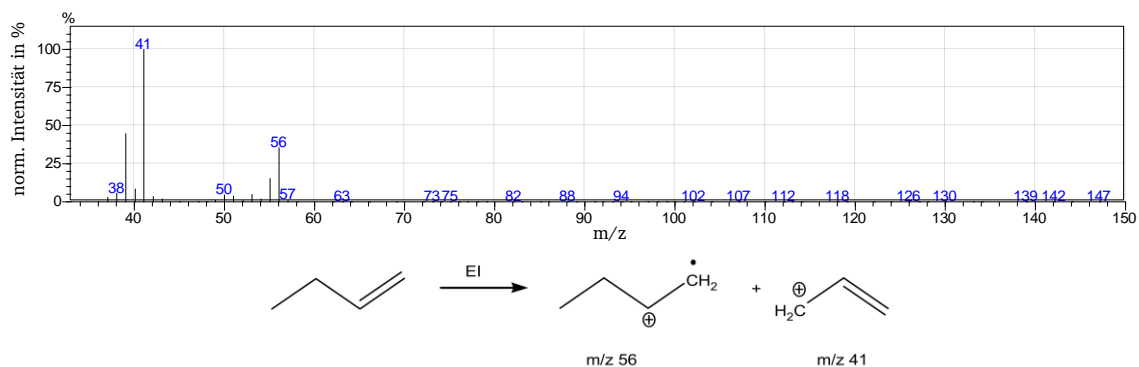


Abbildung 3.18: Massenspektrum des Peaks bei 1,6 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Buten identifiziert (97 % Übereinstimmung).

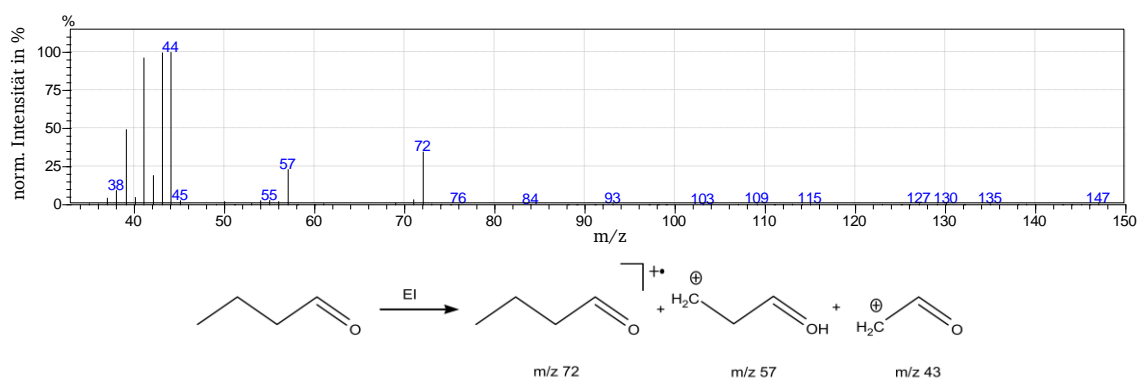


Abbildung 3.19: Massenspektrum des Peaks bei 2,1 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Butanal identifiziert (94 % Übereinstimmung).

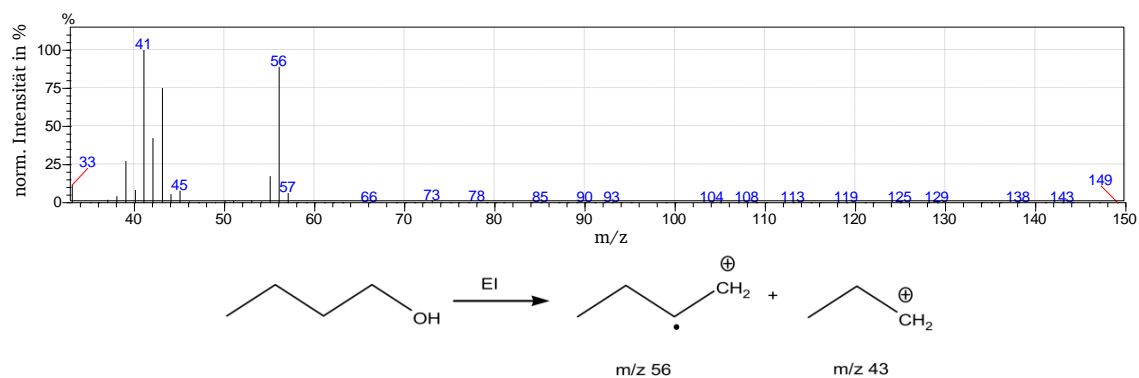
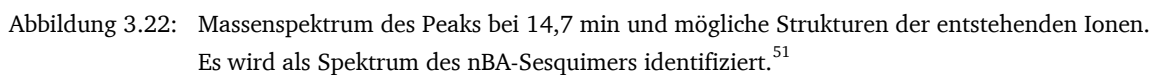
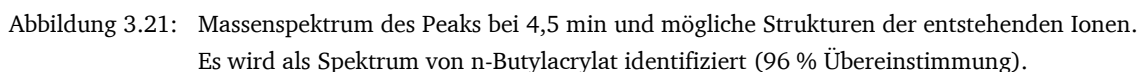


Abbildung 3.20: Massenspektrum des Peaks bei 2,4 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Butanol identifiziert (97 % Übereinstimmung).



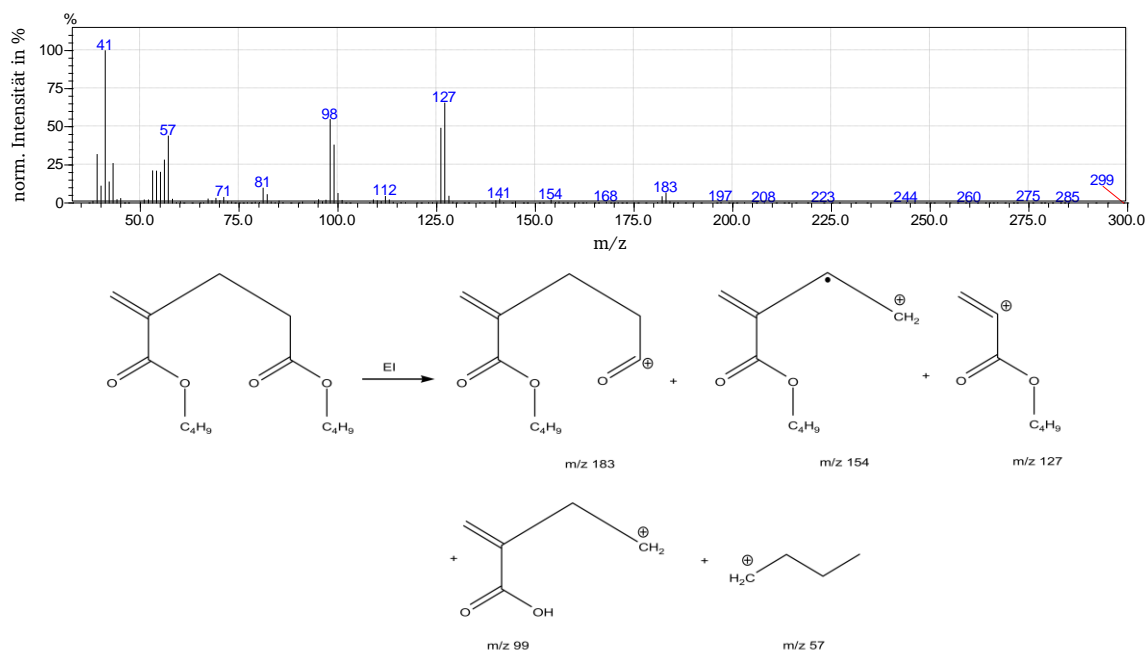


Abbildung 3.23: Massenspektrum des Peaks bei 15,2 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum des nBA-Dimers identifiziert.⁵¹

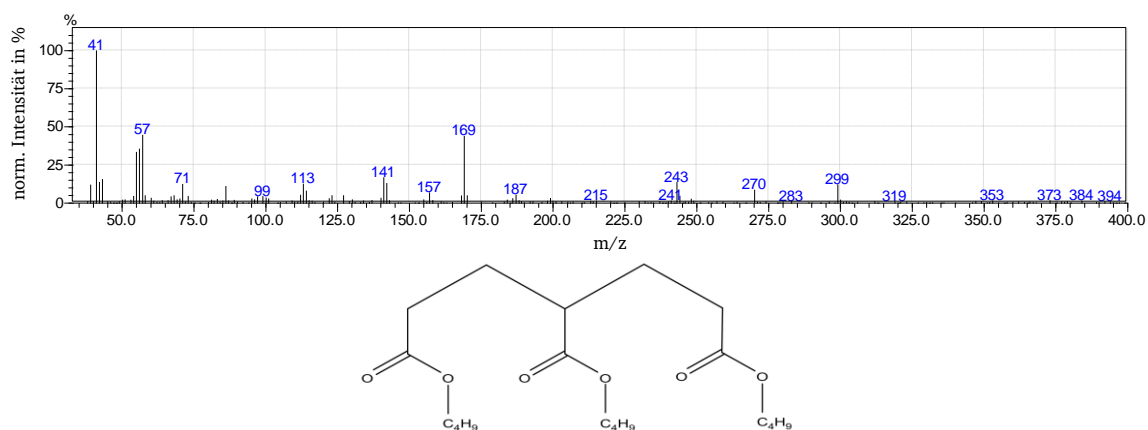


Abbildung 3.24: Massenspektrum des Peaks bei 21,4 min. Es ist kein geeigneter Datenbankvorschlag vorhanden. Es handelt sich vermutlich um die gezeigte Trimerstruktur.

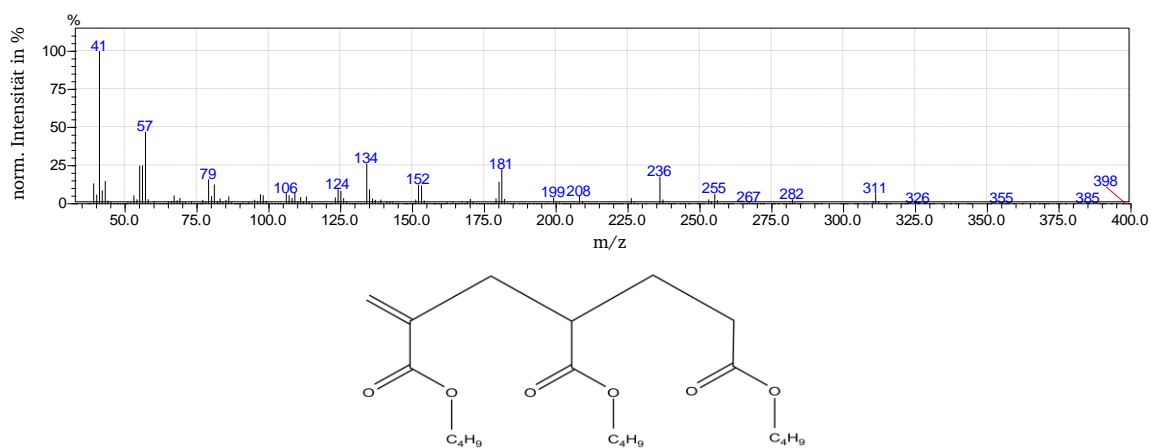


Abbildung 3.25: Massenspektrum des Peaks bei 21,5 min und mögliche Struktur. Es wird als Spektrum des nBA-Trimers identifiziert.⁵¹

Die Bildung von Buten, Butanal und Butanol ist auf die Abspaltung der n-Butyl-Seitengruppe zurückzuführen. Das nBA-Monomer wird beim Depolymerisationsmechanismus freigesetzt, wenn es trotz der fehlenden Methylgruppe am Kettenrückgrat nicht zu einem H-Shift kommt. Findet der H-Shift hingegen statt, so führt dies zur Freisetzung von Dimeren, Trimeren, Tetrameren und Strukturen, die noch mehr Monomereinheiten enthalten können, je nachdem bei welchem Kohlenstoffatom das H-Atom abstrahiert wird und ob es mehrmals zu einem H-Shift kommt, bevor die Kette gespalten wird. Aus den in Abbildung 3.23 gezeigten Strukturen für das nBA-Dimer lassen sich die weiteren Strukturen leicht ableiten, da diese schlicht eine, zwei oder drei nBA-Einheiten mehr enthalten. Dies macht sich auch in den Massenspektren bemerkbar. Die Signale erscheinen bei Massenspektren, die um das Molekulargewicht von nBA (128 g/mol) erhöht sind. Zum Beispiel taucht das Signal, das der Struktur mit m/z 127 im Dimer entspricht beim Trimer bei m/z 255 auf. Ebenso verhält es sich bei m/z 183 und m/z 311. Mit dieser Methode lassen sich auch das Tetramer und das Pentamer (m/z 236 \rightarrow m/z 364 \rightarrow m/z 492) identifizieren, die im Pyrogramm bei 25,9 min bzw. 29,4 min zu finden sind.

Zusätzlich gibt es neben den Peaks von Dimer, Trimer und Tetramer jeweils einen Peak mit einer etwas kürzeren Retentionszeit, dessen Massenspektrum Signale aufweist, die um 12 erniedrigt sind (z.B. m/z 183 \rightarrow m/z 171, m/z 127 \rightarrow m/z 115). Dabei handelt es sich um Sesquimerstrukturen, bei denen die mit einer Doppelbindung gebunden CH_2 -Gruppe fehlt und stattdessen zwei H-Atome gebunden sind. Ein Sesquimer (wie in Abbildung 3.22) kann sich beispielsweise bilden, wenn die Polymerkette an zwei Stellen bricht und dadurch ein Diradikal entsteht. Abstrahieren die beiden Radikale je ein H-Atom von einer anderen Stelle der Kette, so entsteht die Sesquimerstruktur.¹¹⁵

3.1.4.1 Pyrolyse von PnBA bei verschiedenen Temperaturen

Bei einer Pyrolysetemperatur von 450°C wurde für PnBA eine Vielzahl an verschiedenen Pyrolyseprodukten detektiert, wobei Buten, Butanol und das nBA-Trimer die größten Intensitäten aufwiesen. Um zu ermitteln inwiefern sich die Pyrolysetemperatur auf die Art und Menge der entstehenden Produkte auswirkt und ob eine Temperatur identifiziert werden kann, bei der weniger komplexe Gemische an Pyrolyseprodukten erhalten werden, wurden temperaturabhängige Messungen im Bereich von 300°C bis 800°C durchgeführt.

Abbildung 3.26 zeigt Pyrogramme, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Darin wird deutlich, dass die Pyrolysetemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hat. Während bei relativ tiefen Temperaturen von 300°C bis 400°C große Intensitäten für die Trimere, Tetramere und Pentamere beobachtet werden können, tauchen diese bei höheren Temperaturen ab 600°C nahezu gar nicht mehr auf. Stattdessen werden dann höhere Intensität für CO_2 und Buten registriert.

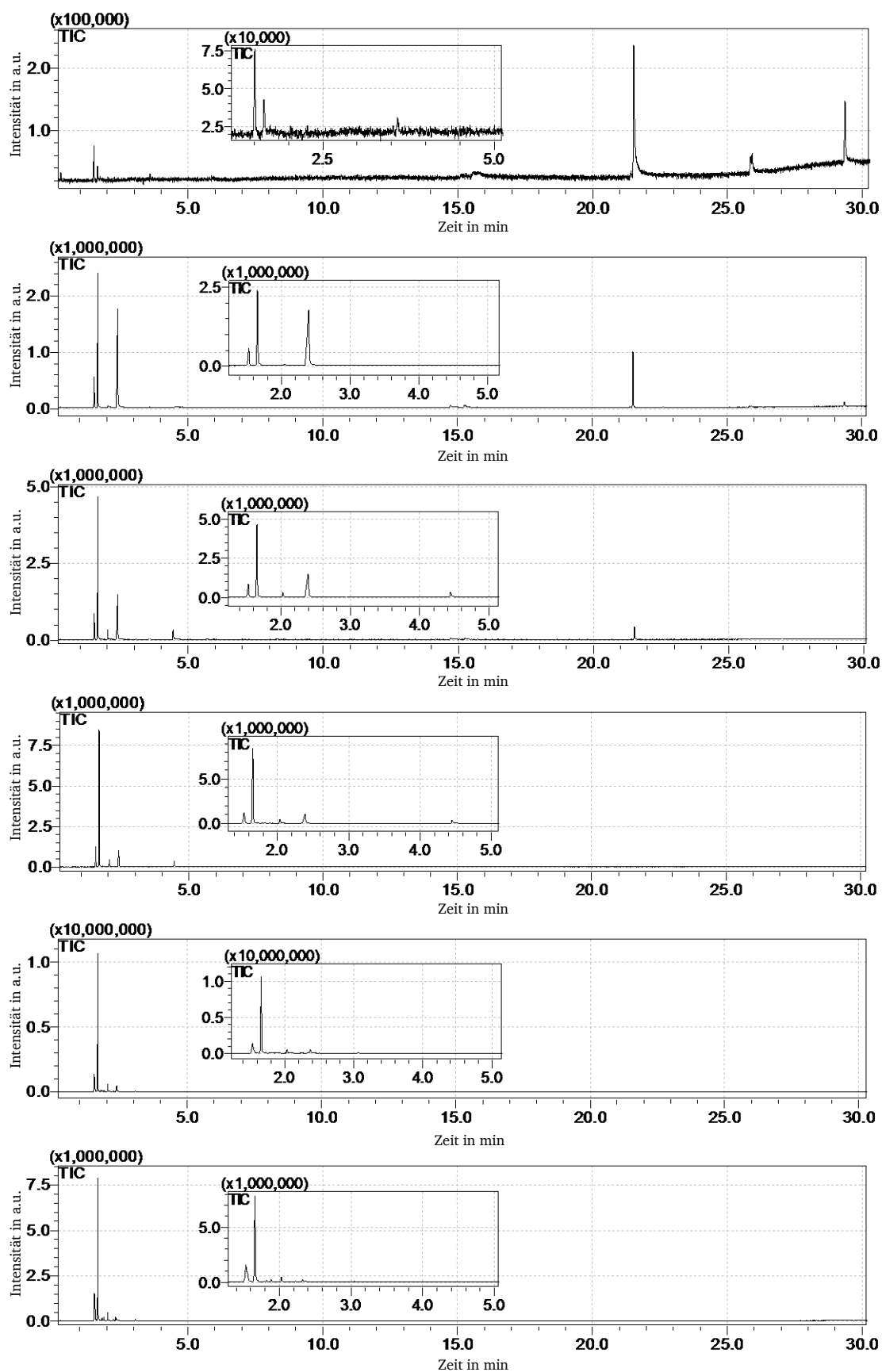


Abbildung 3.26: Pyrogramme von PnBA bei Pyrolysetemperaturen von 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C und 800°C (von oben nach unten) und Ausschnittsvergrößerungen im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

Insgesamt resultiert demzufolge mit steigender Temperatur eine Verschiebung von vergleichsweise großen Fragmenten hin zu kleineren. Dabei ist vermutlich ausschlaggebend wie häufig es während der Pyrolyse zu zufälligen Kettenbrüchen kommt. Bei tieferen Temperaturen passiert dies nicht sehr häufig. Dadurch gibt es ausreichend Zeit für H-Shifts, in deren Folge vor allem Trimerstrukturen gebildet werden. Höhere Temperaturen führen hingegen zu häufigeren Kettenbrüchen und zur Abspaltung der Seitengruppen. Dadurch kommt es nur noch selten zur Bildung größerer Fragmente.

In Abbildung 3.27 ist veranschaulicht, wie sich die Temperatur auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte auswirkt, wobei die Flächenanteile der einzelnen Produkte dargestellt sind. Dabei wurden jeweils die beiden Dimer-, Trimer-, Tetramer- und Pentamerstrukturen zusammengefasst. Neben den bereits dargestellten Produkten tauchen hier auch nBMA, das in geringen Mengen bei Temperaturen um 500°C entsteht, und nicht zuordenbare Aliphaten auf, die vor allem bei hohen Temperaturen gebildet werden. Zusätzlich können in den Pyrogrammen ab 700°C auch aromatische Strukturen wie Benzol und Toluol in geringen Mengen beobachtet werden. Dabei handelt es sich vermutlich um Bruchstücke des Kettenrückgrats.

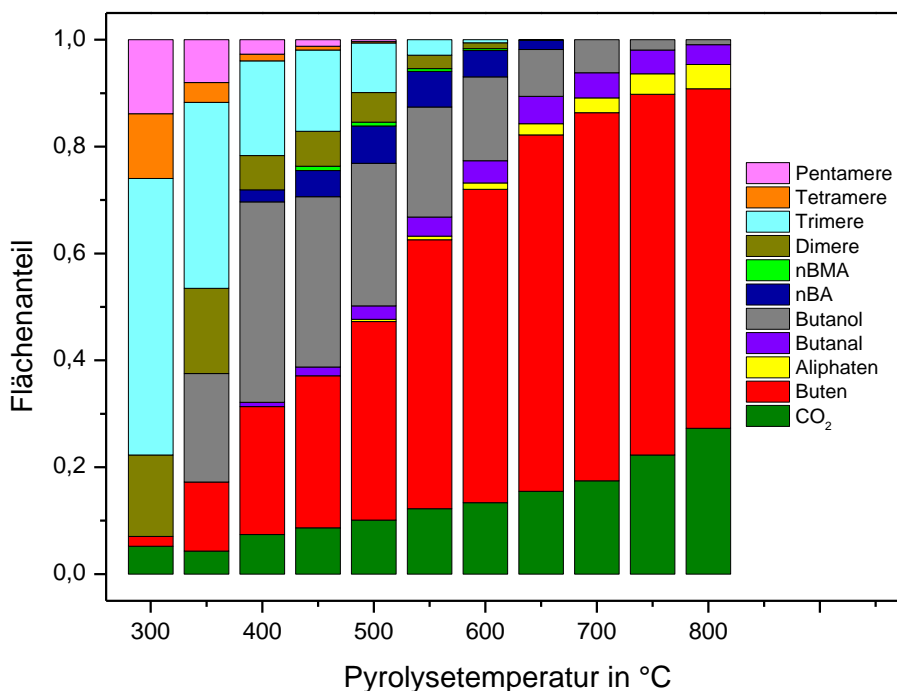


Abbildung 3.27: Flächenanteile der Pyrolyseprodukte von PnBA bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen. (Anmerkung: Unter dem CO₂-Signal liegt ab einer Temperatur von 550°C auch das von Propen. Da sie chromatographisch nicht getrennt sind, ist der Anteil von Propen bei CO₂ enthalten.)

Mit steigender Pyrolysetemperatur wird ein stetiger Anstieg der Anteile von CO₂ und Buten beobachtet. Buten erreicht ab 650°C einen vergleichsweise konstanten Wert von nahezu siebzig Prozent. Gleichzeitig nehmen die Anteile größerer Strukturen, die bei 300°C noch über neunzig Prozent der Fläche ausmachen, ab. Oberhalb von 700°C werden diese gar nicht mehr

detektiert. Butanol und das nBA-Monomer werden vor allem bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C gebildet.

In Abbildung 3.28 sind die gemessenen Peakflächen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Anhand der Kurven kann man abschätzen, welche Temperaturen für eine Untersuchung gut geeignet sind. 400°C ist hierbei das Minimum, da bei noch tieferen Temperaturen die Summe der Peakflächen sehr niedrig ist, was darauf hindeutet, dass die Pyrolyse unvollständig verläuft oder Fragmente gebildet werden, die nicht detektiert werden können. Größere Kettenbruchstücke sind womöglich nicht verdampfbar und lagern sich im Pyrolyseofen ab. Bis zu einer Temperatur von 700°C steigt die Gesamtfläche weiter leicht an, was vor allem auf Buten zurückzuführen ist. Höhere Temperaturen erleichtern offenbar die Abspaltung der n-Butyl-Seitengruppe. Bei noch höheren Temperaturen fallen die Flächen insgesamt wieder etwas, da bei diesen zunehmend verschiedene kleine Kettenbruchstücke gebildet werden, die unter Umständen nicht erfasst werden, da sie im Rauschen untergehen.

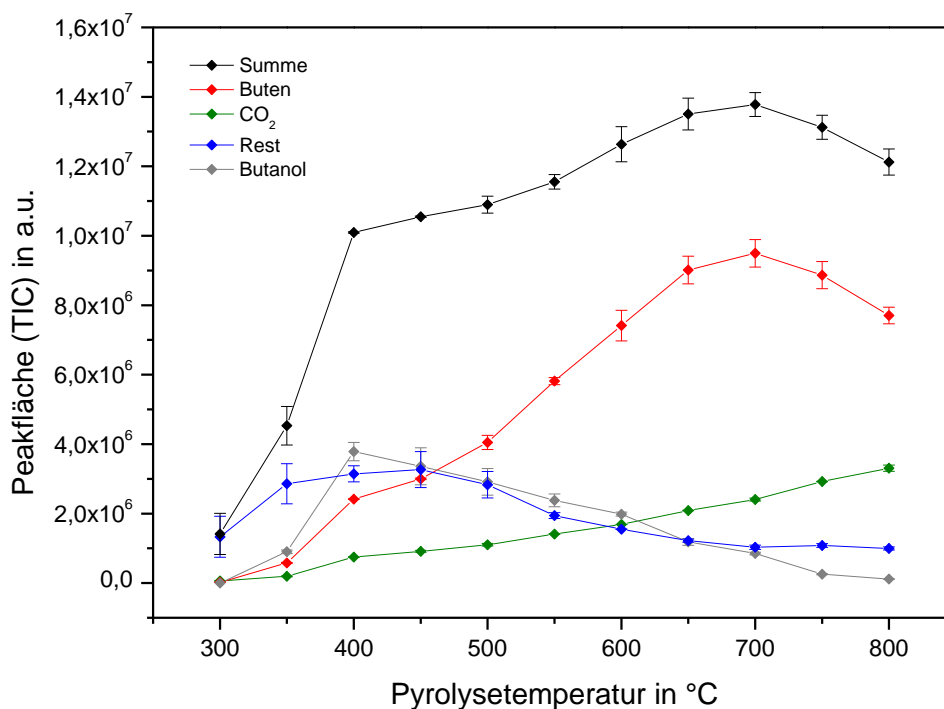


Abbildung 3.28: Ermittelte Peakflächen (TIC) bei der Pyrolyse von PnBA in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur: CO₂ (grün), Buten (rot), Butanol (grau), restliche Pyrolyseprodukte (blau) und Summe aller Pyrolyseprodukte (schwarz).

3.1.4.2 Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends

Für die Kalibrierung wurde eine Pyrolysetemperatur von 550°C gewählt. Dabei sollte einerseits gewährleistet sein, dass die Pyrolyse vollständig verläuft und andererseits wird bei dieser Temperatur eine große Anzahl verschiedener Pyrolyseprodukte gebildet, die zur Erstellung der Kalibrierkurve verwendet werden kann. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass sich

darunter zumindest eine Substanz befindet, deren Peakfläche unabhängig von der Mikrostruktur mit dem Anteil der Comonomeren skaliert und somit eine zuverlässige Kalibrierung ermöglicht. Es wurden Lösungen der fünf Copolymeren, der Homopolymeren und von fünf Blends unterschiedlicher Zusammensetzungen in THF hergestellt. Die Konzentration betrug 5 g/L. Es wurden 20 μg Probenmenge eingesetzt, ein Splitverhältnis von 1:100 eingestellt und jeweils zwei Messungen pro Probe durchgeführt.

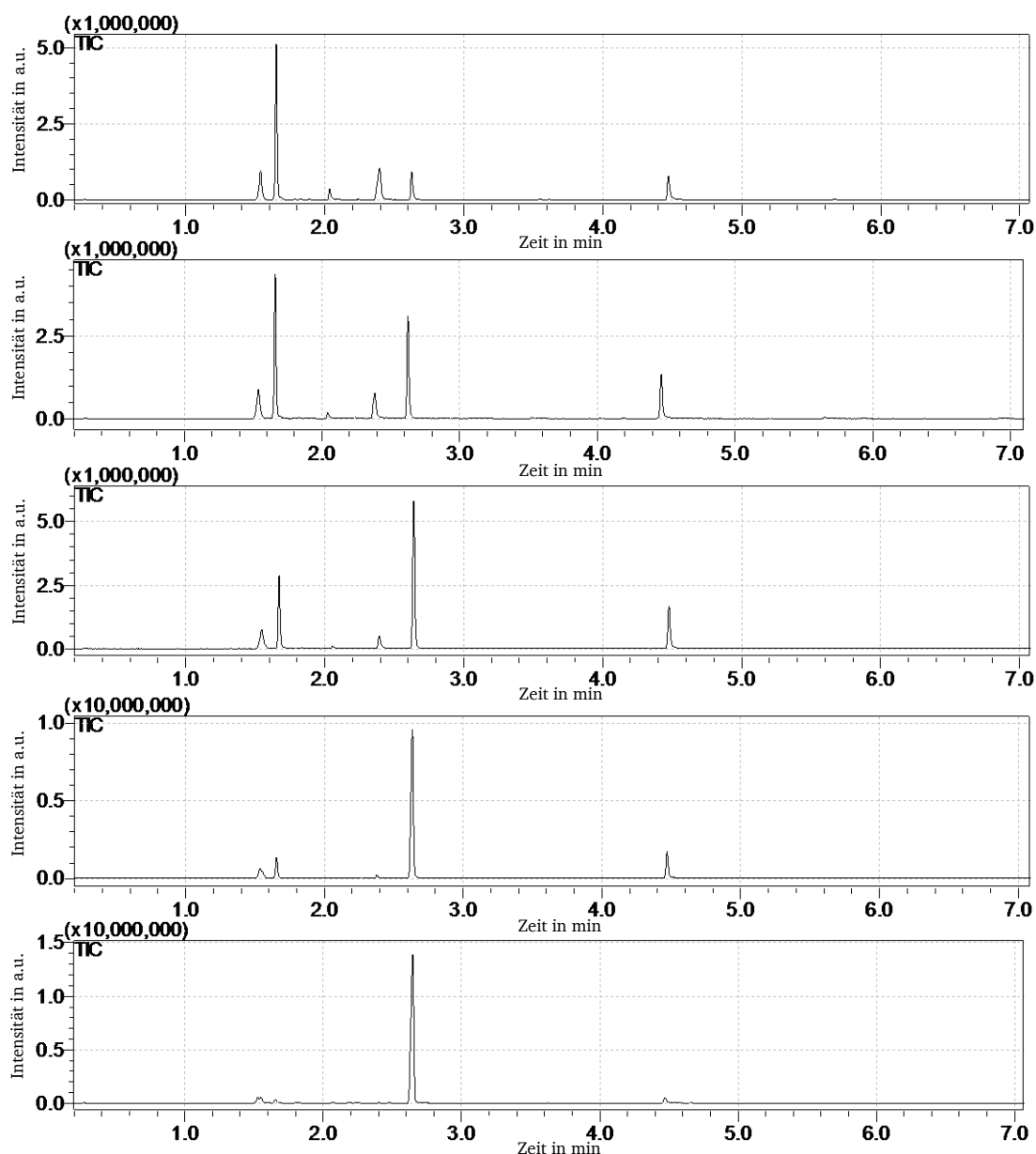


Abbildung 3.29: Pyrogramme (TIC) der verwendeten MMA-nBA-Copolymeren, gemessen bei 550°C, von oben nach unten: CP1 (13,2 Gew.-% MMA); CP2 (26,6 Gew.-% MMA); CP3 (41,6 Gew.-% MMA); CP4 (62,1 Gew.-% MMA); CP5 (87,2 Gew.-% MMA). Peaks: CO₂ (1,5 min), Buten (1,7 min), Butanal (2,05 min), Butanol (2,4 min), MMA (2,6 min), nBA (4,5 min).

In Abbildung 3.29 sind die Pyrogramme (TIC) der verwendeten Copolymeren bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C dargestellt. Darin sind die gleichen Peaks zu erkennen, wie bei der Pyrolyse von PnBA. Zusätzlich erkennt man das Signal von MMA bei 2,6 min, welches mit

steigendem MMA-Anteil (von oben nach unten) größer wird. Analog zur Pyrolyse von PnBA sind größere Pyrolyseprodukte wie Di- oder Trimere in den Pyrogrammen der Copolymeren bei 550°C nahezu gar nicht zu beobachten.

In Tabelle 3.14 und Tabelle 3.15 sind die Flächenanteile, die für Kalibriermessungen und die Messungen der Copolymeren erhalten wurden, zusammengefasst. Die Flächenanteile des MMA-Peaks wurden bezüglich des Butenpeaks ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{Buten}})$, Buten TIC), des nBA-Monomerpeaks ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{nBA}})$, nBA TIC) und der Summe aller aus nBA-Einheiten entstehenden Pyrolyseprodukte ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{Summe}})$, Summe TIC) berechnet, wobei CO₂ nicht berücksichtigt wurde, da es sowohl aus MMA als auch aus nBA entstehen kann und somit nicht zuordenbar ist. Da die Peakflächen der einzelnen aus nBA entstehenden Substanzen im Vergleich zu MMA teilweise sehr klein sind, resultieren bereits für geringe PMMA-Gewichtsanteile in den Blends sehr große Flächenanteile für MMA. Dadurch steigen die dazugehörigen Kalibrierkurven steil an. Dies ist in Abbildung 3.30, in der die Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PMMA aufgetragen sind, zu erkennen.

Tabelle 3.14: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends aus PMMA und PnBA bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C.

PMMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %		
	Buten TIC	nBA TIC	Summe TIC
0	0,0	0,0	0,0
10	21,4 \pm 0,1	64,0 \pm 0,5	14,1 \pm 0,1
30	61,0 \pm 0,5	90,6 \pm 0,3	46,9 \pm 0,3
50	81,4 \pm 0,7	96,4 \pm 0,1	71,6 \pm 0,6
70	92,2 \pm 0,1	98,8 \pm 0,0	87,8 \pm 0,1
90	97,7 \pm 0,1	99,7 \pm 0,0	96,7 \pm 0,2
100	100,0	100,0	100,0

Tabelle 3.15: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Messungen von Copolymeren aus MMA und nBA bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %		
		Buten TIC	nBA TIC	Summe TIC
CP1	13,2	17,2 \pm 0,6	47,4 \pm 0,7	10,4 \pm 0,1
CP2	26,6	43,3 \pm 0,7	64,7 \pm 0,3	29,5 \pm 0,4
CP3	41,6	70,8 \pm 0,3	75,4 \pm 0,3	53,2 \pm 0,6
CP4	62,1	89,7 \pm 0,2	84,7 \pm 0,3	75,3 \pm 0,3
CP5	87,2	98,0 \pm 0,1	96,0 \pm 0,3	93,9 \pm 0,4

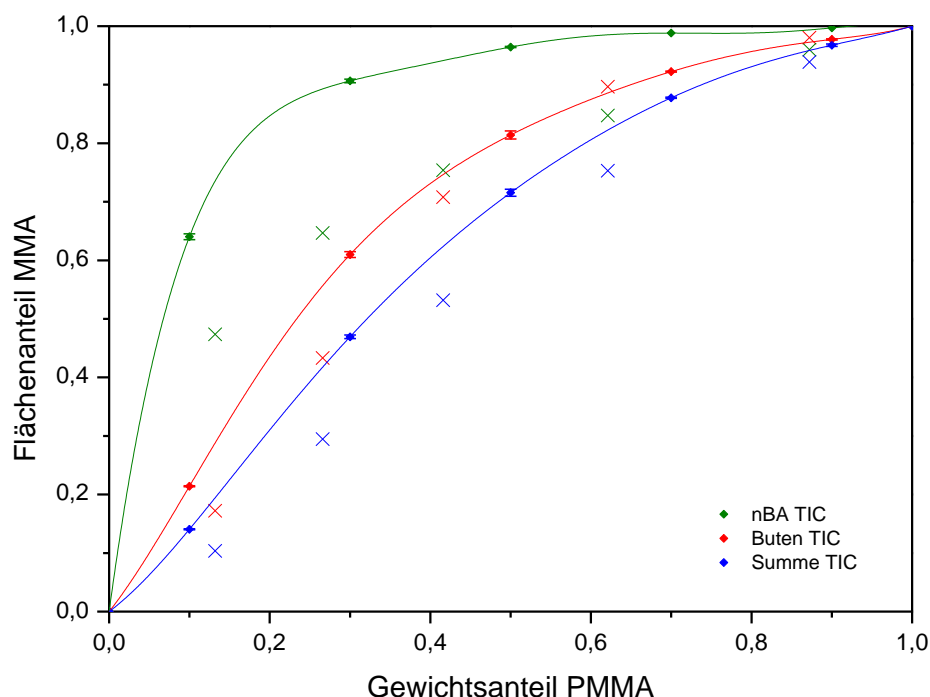


Abbildung 3.30: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends, nBA TIC (grün), Buten TIC (rot), Summe TIC (blau). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden.

Vergleicht man die Kalibrierkurven mit den MMA-Flächenanteilen, die bei einer bestimmten Zusammensetzung für die Copolymere ermittelt wurden, fällt auf, dass die Abweichungen sehr groß sind. Dies gilt unabhängig vom gewählten Auswerteverfahren.

Tabelle 3.16 enthält die ermittelten Zusammensetzungen sowie die Referenzdaten aus den NMR-Messungen. Für die Anteile von MMA in den Copolymeren werden in den meisten Fällen deutlich zu geringe Werte erhalten. Die größten Abweichungen resultieren aus der Kalibrierung, bei der lediglich das nBA-Monomer berücksichtigt wurde. Der ermittelte MMA-Anteil liegt bei dieser Kalibrierung bei nur etwa dreißig bis fünfzig Prozent des tatsächlichen Wertes, wobei die absolute Abweichung mit dem MMA-Anteil der Copolymeren tendenziell ansteigt. Dies hängt mit Krümmung der Kalibrierkurve zusammen, die bei hohen MMA-Flächenanteilen zu einer überproportionalen Abhängigkeit des resultierenden MMA-Gewichtsanteils führt.

Tabelle 3.16: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	13,2	26,6	41,6	62,1	87,2
Buten TIC	8,2 ± 0,3	20,0 ± 0,3	37,8 ± 0,3	64,4 ± 0,3	92,5 ± 0,1
nBA TIC	6,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1	14,1 ± 0,1	20,2 ± 0,3	48,7 ± 0,7
Summe TIC	7,3 ± 0,1	19,3 ± 0,3	34,9 ± 0,4	53,5 ± 0,3	83,4 ± 0,8

Auch wenn alle aus nBA entstehenden Pyrolyseprodukte erfasst und deren Flächen addiert werden, führt dies nicht zu guten Übereinstimmungen. Die Abweichungen betragen hierbei bis zu etwa zehn Prozent (absolut). Wird hingegen lediglich der Butenpeak berücksichtigt, so führt dies zu etwas geringeren Abweichungen von den Referenzdaten, mit Abweichungen bis zu sieben Prozent. An dieser Stelle zeigt sich, dass die Berücksichtigung aller entstehenden Produkte nicht immer sinnvoll sein muss. Die Berücksichtigung nur eines bestimmten Pyrolyseproduktes für jede der enthaltenen Komponenten des Copolymeren kann zu besseren Resultaten führen.

Um die Zusammenhänge dieser Ergebnisse besser verstehen zu können, wurde im Folgenden wie auch bei den Copolymeren aus MMA und tBMA eine Analyse der apparenten Responsefaktoren durchgeführt. Von besonderem Interesse ist dabei der Vergleich der apparenten Responsefaktoren des MMA und der Summe aller aus den nBA-Einheiten entstandenen Pyrolyseprodukten. Dieser Vergleich ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Erneut ist bei den Blends (Vierecke) ein Anstieg der Responsefaktoren mit steigender Probenmenge der jeweiligen Komponente festzustellen, was, wie auch im vorherigen Abschnitt, vermutlich auf einen Adsorptionseffekt zurückzuführen ist. Bei den Responsefaktoren von MMA zeigt sich auch in diesem Fall eine erhebliche Differenz zwischen den Responsefaktoren in Blends und Copolymeren, wobei der Abstand umso größer ausfällt, je kleiner der Anteil an MMA in den Copolymeren ist.

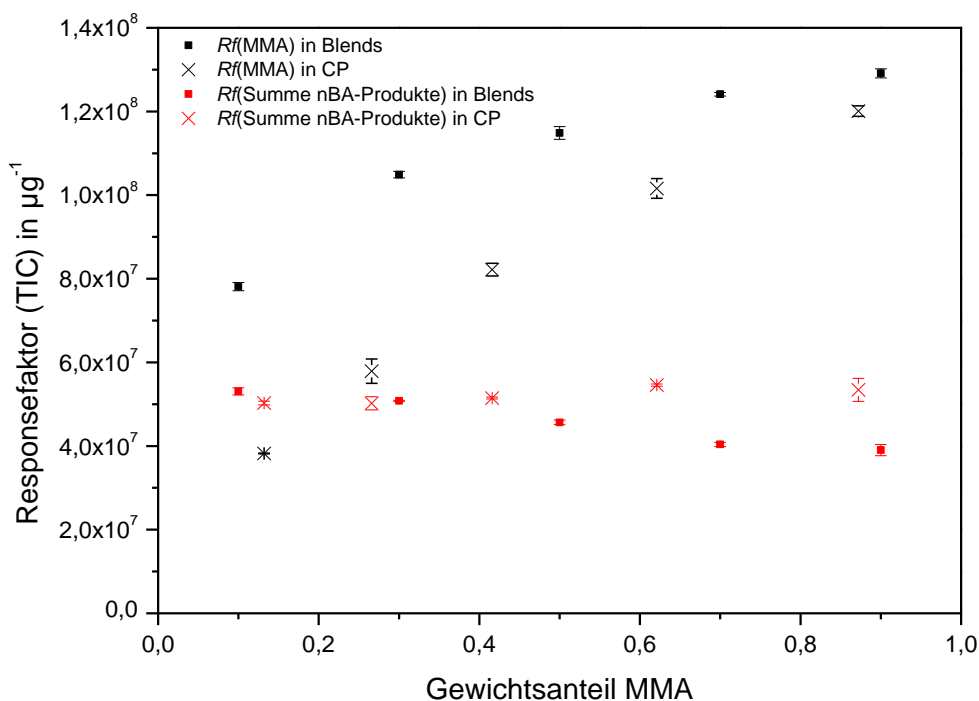


Abbildung 3.31: Vergleich der apparenten Responsefaktoren (TIC) von MMA (schwarz) und der Summe der aus nBA-Einheiten entstehenden Produkte (rot) in den Homopolymerblends (■) und den Copolymeren (X) bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C, aufgetragen gegen den MMA-Gewichtsanteil.

Offensichtlich beeinträchtigt die Anwesenheit von nBA in den Copolymeren die Depolymerisation der MMA-Einheiten und trägt dazu bei, dass nur ein geringerer Anteil der MMA-Einheiten als Monomer freigesetzt wird. Dies ist derselbe Effekt wie bei den Copolymeren aus MMA und tBMA. Entscheidend ist hierbei wahrscheinlich die Abspaltung der n-Butyl-Seitengruppe sowie von CO₂ in deren Folge die Depolymerisation stoppt, da ansonsten ein relativ instabiles primäres Radikal entstehen müsste.

Bei den Responsefaktoren der Summe der nBA-Produkte zeigt sich hingegen kein ganz so gravierender Unterschied zwischen Blends und Copolymeren. Bei hohen nBA-Anteilen stimmen sie sogar recht gut überein, wodurch hier eine Kalibrierung über die absoluten Peakflächen möglich wäre. Je kleiner der nBA-Anteil in den Copolymeren ist, desto größer wird aber die Differenz, wobei die Responsefaktoren in den Copolymeren größer sind als in den Blends. Da sich die gezeigten Responsefaktoren aus einer Vielzahl verschiedener Produkte zusammensetzen, können daraus noch keine Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden. Hierzu ist die Betrachtung der apparenten Responsefaktoren der einzelnen Pyrolyseprodukte der nBA-Einheiten erforderlich. Die Responsefaktoren der drei Hauptprodukte können Abbildung 3.32 entnommen werden.

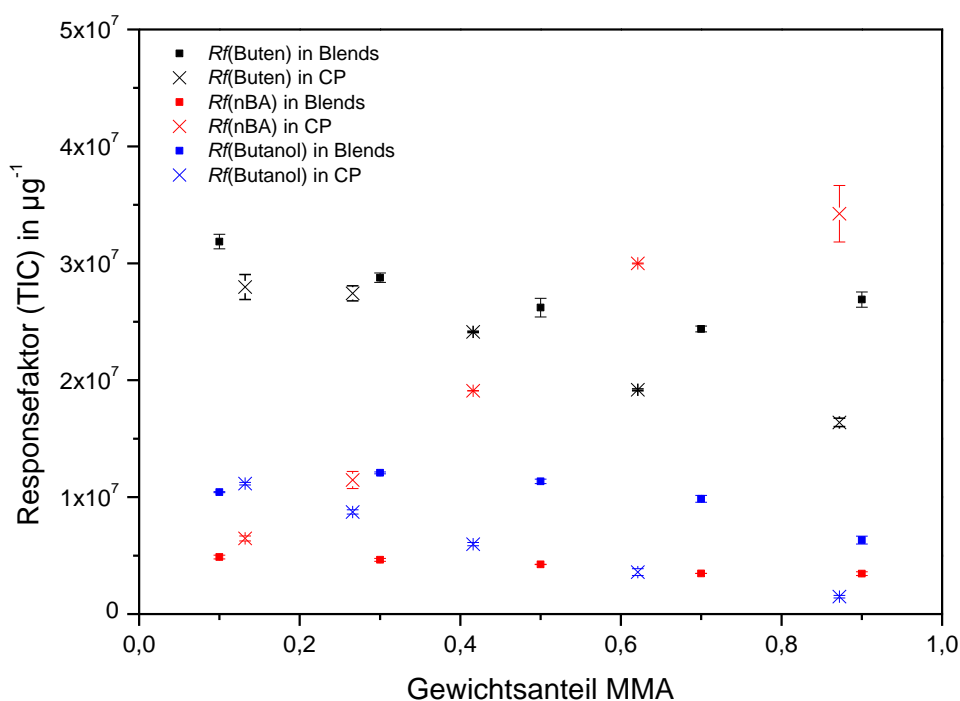


Abbildung 3.32: Vergleich der apparenten Responsefaktoren (TIC) von Buten (schwarz), nBA (rot) und Butanol (blau) in den Homopolymerblends (■) und den Copolymeren (X) bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C, aufgetragen gegen den MMA-Gewichtsanteil.

Es wird deutlich, dass sich die Responsefaktoren sehr unterschiedlich entwickeln. Bei Buten und Butanol sind die Responsefaktoren der Copolymeren etwas kleiner als die der Blends mit den entsprechenden nBA-Anteilen. Die Responsefaktoren des nBA-Monomeren sind hingegen

bei den Copolymeren wesentlich größer als in den Blends. Die Differenz ist bei Copolymeren mit geringem nBA-Anteil am größten, was bedeutet, dass ein hoher Anteil von MMA im Copolymeren dazu führt, dass die nBA-Einheiten bevorzugt durch Depolymerisation freigesetzt und die Nebenreaktionen zurückgedrängt werden.

Wie anhand der Responsefaktoren der Summe aller nBA-Produkte zu sehen war, gleichen sich diese Effekte aber offensichtlich nicht aus, sondern die Zunahme des freigesetzten nBA-Monomeren überkompensiert die Abnahme aller anderen Produkte. Dies könnte mit den spezifischen Responsefaktoren der einzelnen Substanzen zusammenhängen. Wenn beispielsweise ein nBA-Molekül zu einem größeren Flächenbeitrag führt als ein Butenmolekül, so ist es für die Summe der Flächen nicht mehr unerheblich, welche Pyrolyseprodukte aus den nBA-Einheiten erzeugt werden und die Gesamtfläche nimmt zu, wenn sich der Anteil hin zum nBA-Monomeren verschiebt.

Vergleicht man die Responsefaktoren von MMA mit denen der verschiedenen Pyrolyseprodukte aus den nBA-Einheiten, so wird auch klar, weshalb die Kalibrierung über die Butenflächen zu den geringsten Abweichungen führte. Sowohl bei MMA als auch bei Buten fallen die Responsefaktoren der Copolymeren kleiner aus als die der Blends. Dadurch kompensieren sich diese Effekte zumindest teilweise und haben weniger Einfluss auf die ermittelten Flächenanteile. Bei Kalibrierung basierend auf der Summe der aus nBA entstandenen Produkte oder auf dem nBA-Monomer hingegen sind die Effekte entgegengesetzt zu MMA und erhöhen somit den Einfluss auf die Flächenanteile. Dies führt letztlich zu größeren Abweichungen bei der Zusammensetzungsbestimmung der Copolymeren.

Die Veränderungen der apparenten Responsefaktoren in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung haben natürlich auch einen Einfluss auf die Flächenanteile der verschiedenen Pyrolyseprodukte, die aus den nBA-Einheiten entstehen. In Abbildung 3.33 ist veranschaulicht, wie sich die Flächenanteile der aus nBA-Einheiten gebildeten Pyrolyseprodukte mit zunehmendem MMA-Anteil der Copolymeren verändern. Für das Homopolymer und die Copolymeren mit hohem nBA-Anteil wurden noch geringe Mengen an Di- und Trimeren registriert, bei hohen MMA-Anteilen hingegen, sind diese nicht mehr zu beobachten. Die Anteile von Buten und Butanol nehmen mit steigendem MMA-Anteil der Copolymeren ab.

Hinsichtlich des Pyrolysemechanismus beeinflussen sich offenbar MMA und nBA in statistischen Copolymeren gegenseitig. Während in Copolymeren mit hohem nBA-Anteil geringere Mengen an MMA freigesetzt werden als in einem Blend der gleichen Zusammensetzung, führt das enthaltene MMA dazu, dass nBA bevorzugt als Monomer freigesetzt wird. Unterschiedliche spezifische Responsefaktoren führen in der Folge dazu, dass der apparente Responsefaktor für die Summe aller Produkte aus nBA-Einheiten ansteigt.

Zwei Aspekte spielen bei der Zunahme des Anteils des nBA-Monomeren vermutlich eine Rolle: Einerseits enthalten Copolymere mit geringen nBA-Anteilen nur selten mehrere zusammenhängende nBA-Einheiten, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Di- oder Trimeren reduziert. In dem Fall, dass sich ein nBA-Radikal am Kettenende befindet und daran

angrenzend nur MMA-Einheiten gebunden sind, ist ein H-Shift nicht möglich und die Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von nBA steigt.

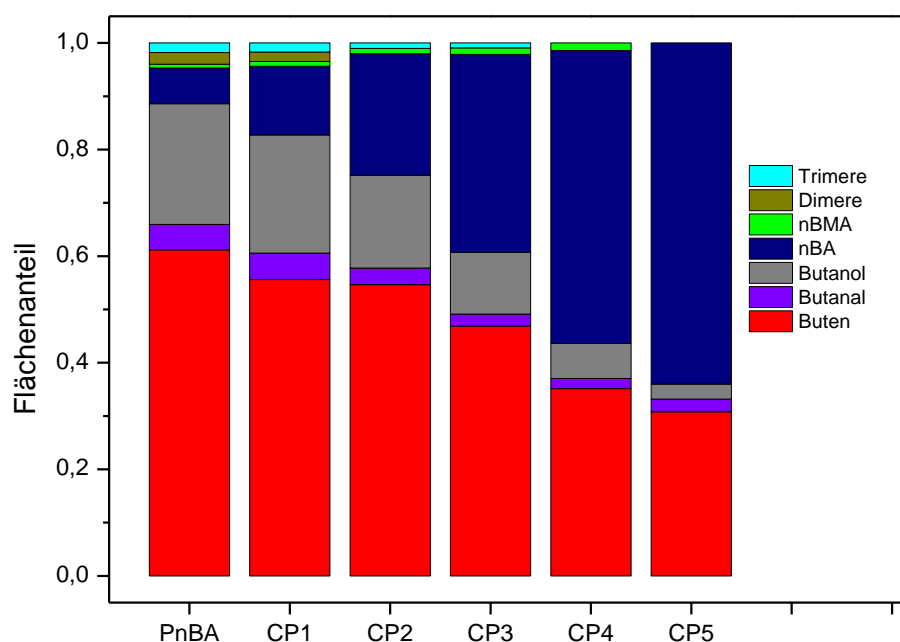


Abbildung 3.33: Flächenanteile der aus nBA entstehenden Pyrolyseprodukte in Homo- und Copolymeren bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C.

Vor allem aber sinken die Anteile von Buten und Butanol zugunsten von nBA, was dafür spricht, dass der Abbau zu den Monomeren bei der gewählten Pyrolysetemperatur schneller erfolgt. GRASSIE schlug für die Bildung von Buten und Butanol jeweils einen zweistufigen Mechanismus vor, bei dem das Radikal vom Kettenende zunächst auf ein Sauerstoffatom übertragen werden muss.¹⁰⁸ Danach kann ein Angriff auf die Seitengruppe der benachbarten Monomereinheit erfolgen, wobei je nach Angriffsposition entweder CO₂ und Buten oder Butanol gebildet werden. Im Gegensatz dazu erfolgt die Abspaltung einer Monomereinheit in nur einem Schritt durch β -Spaltung. Anzumerken ist hierbei jedoch, dass dieser Zusammenhang wahrscheinlich temperaturabhängig ist, und somit die Abspaltung der Seitengruppe bei hohen Temperaturen bevorzugt stattfinden sollte (vgl. Abschnitt 3.1.4.1). Es gilt zu prüfen inwiefern die Abspaltung der Seitengruppen durch eingebautes MMA in Copolymeren beeinflusst wird.

Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung von MMA und nBA im Copolymeren besteht bei der gewählten Pyrolysetemperatur von 550°C keine geeignete Möglichkeit die Zusammensetzung der Copolymeren mit Hilfe von Homopolymerblends zu ermitteln, weder mit Hilfe von Flächenanteilen noch über die absoluten Peakflächen. Abweichungen von bis zu sieben Prozent bei der Kalibrierung über die Flächenanteile des MMA-Peaks bezogen auf Buten waren das beste erreichbare Resultat.

3.1.4.3 Kalibrierung bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C

Da bei 550°C die korrekte Zusammensetzung der Copolymeren nicht ermittelt werden konnte, wurde nach einer Pyrolysetemperatur gesucht, die besser geeignet ist. Ursprünglich war die Temperatur von 550°C gewählt worden, da vermutet wurde, dass bei der Vielzahl an Pyrolyseprodukten eines oder mehrere dieser Produkte für die Kalibrierung geeignet sein würden. Die Vielzahl der Pyrolyseprodukte verursachte jedoch eher Schwierigkeiten statt zusätzliche Kalibriermethoden zu ermöglichen. Bei der neuen Pyrolysetemperatur sollten folglich möglichst wenige verschiedene Produkte entstehen, idealerweise nur je eines für jedes der Comonomeren. Anhand der in Abbildung 3.27 und Abbildung 3.28 gezeigten Daten ist leicht zu erkennen, dass sowohl der Flächenanteil als auch die absolute Fläche von Buten bei 650 bis 700°C ein Maximum erreicht. Bei dieser Temperatur findet demnach bevorzugt die Abspaltung der Seitengruppe statt und die Bildung von nBA-Monomer wird zumindest beim Homopolymer weitgehend unterdrückt. Falls es in diesem Temperaturbereich auch bei der Pyrolyse von Copolymeren bevorzugt zur Abspaltung der Seitengruppe aus den nBA-Einheiten kommt und der Einfluss des MMA somit verringert wird, sollte eine Verbesserung der Ergebnisse der Kalibrierung resultieren. Als Pyrolysetemperatur wurden schließlich 675°C ausgewählt, die sonstigen Parameter waren identisch zur Kalibrierung bei 550°C.

Der Flächenanteil des Butenpeaks liegt, wenn man CO₂ nicht berücksichtigt, in der Pyrolyse bei 675°C bei etwa 86 Prozent. Dies ist der höchste Wert eines einzelnen aus PnBA gebildeten Pyrolyseproduktes, der erreicht werden konnte. Er ist nahezu ebenso hoch wie der des Isobutenpeaks bei der Pyrolyse von PtBMA. Dort führte eine Kalibrierung basierend auf den absoluten Flächen von Isobuten zu guten Resultat. Möglicherweise ist dies auf Copolymere aus MMA und nBA übertragbar.

In Abbildung 3.34 sind die Pyrogramme der fünf Copolymeren gezeigt, die bei 675°C erhalten wurden. Eine genauere Betrachtung der darin enthaltenen Peaks zeigt bei CO₂ eine Abnahme mit steigendem MMA-Anteil (von oben nach unten), wobei CO₂ im Verhältnis zu Buten immer größer wird, was dafür spricht, dass CO₂ auch aus MMA-Einheiten gebildet wird. Die Peaks für Buten selbst, sowie für Butanal und Butanol werden immer kleiner, während die Intensität von MMA zunimmt. Wichtig ist, dass der Peak des nBA-Monomeren unabhängig vom untersuchten Copolymer verhältnismäßig klein bleibt. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu den Pyrogrammen bei 550°C in Abbildung 3.29, wo beispielsweise die Intensität des nBA-Monomeren für CP2 trotz dessen geringeren nBA-Anteils größer war als für CP1.

Das lässt darauf schließen, dass bei einer Temperatur von 675°C die Produktverteilung der nBA-Produkte nicht wesentlich durch die Zusammensetzung der Copolymeren beeinflusst wird. Vermutlich erfolgt bei dieser Temperatur die Abspaltung der Seitengruppe schneller als die Depolymerisation, was dazu führt, dass trotz der Anwesenheit von MMA, welches eigentlich die Freisetzung von monomerem nBA fördert, zu sehr großen Anteilen Buten abgespalten wird. Der Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Qualität der Ergebnisse sollte sich deshalb weniger stark bemerkbar machen als bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C.

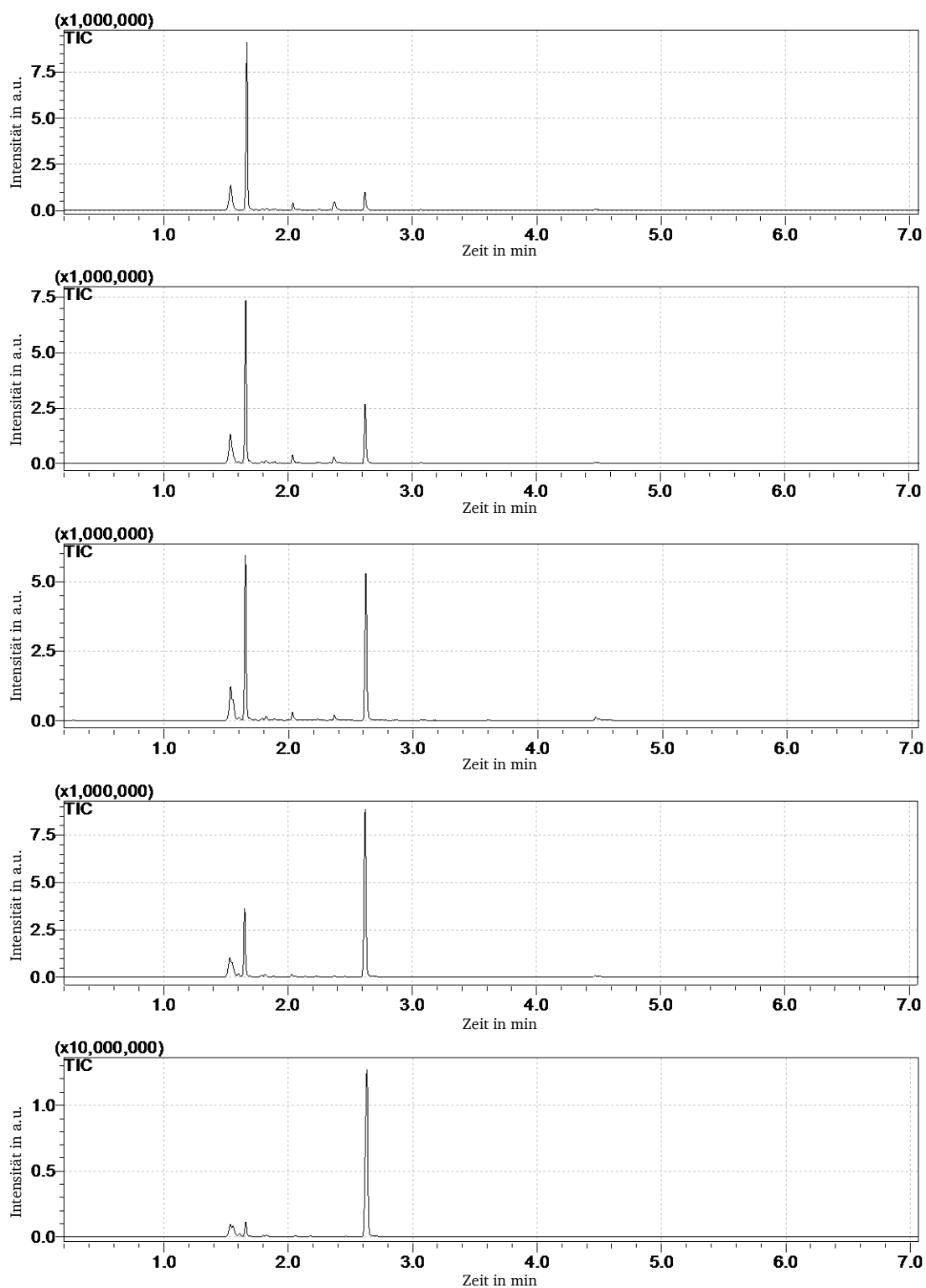


Abbildung 3.34: Pyrogramme (TIC) der verwendeten MMA-nBA-Copolymeren, gemessen bei 675°C, von oben nach unten: CP1 (13,2 Gew.-% MMA); CP2 (26,6 Gew.-% MMA); CP3 (41,6 Gew.-% MMA); CP4 (62,1 Gew.-% MMA); CP5 (87,2 Gew.-% MMA). Peaks: CO₂ (1,5 min), Buten (1,7 min), Butanal (2,05 min), Butanol (2,4 min), MMA (2,6 min), nBA (4,5 min).

In Abbildung 3.35 sind die Flächenanteile der aus nBA entstehenden Produkte für das Homo- und die Copolymere dargestellt. Auch hier wurden die Flächen von CO₂ nicht berücksichtigt, da sie nicht eindeutig den nBA-Einheiten zuzuordnen sind.

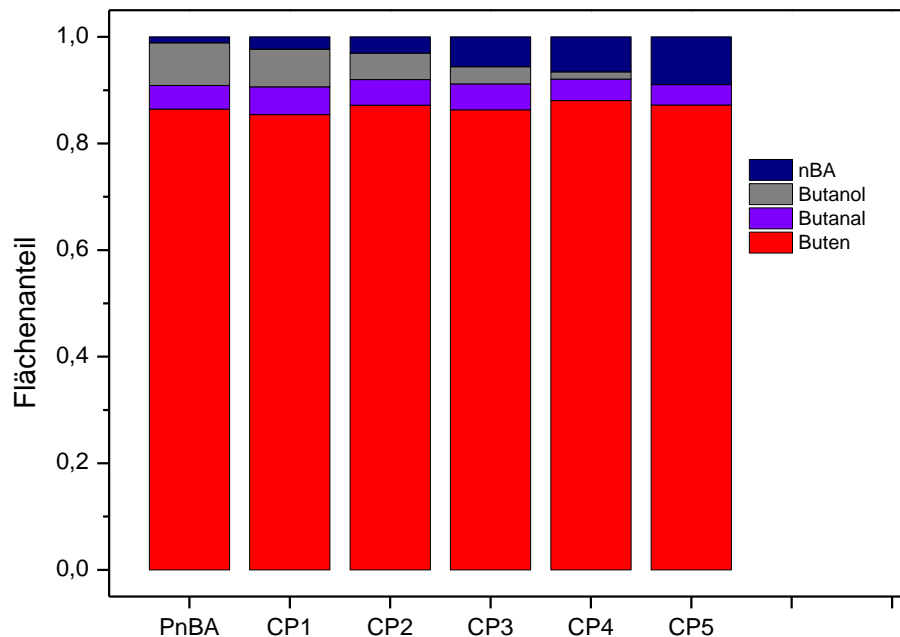


Abbildung 3.35: Flächenanteile der aus nBA-Einheiten entstehenden Pyrolyseprodukte in Homo- und Copolymeren bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C.

Es fällt auf, dass Buten bei allen Proben in etwa den gleichen Flächenanteil aufweist, welcher stets zwischen 85 und 88 Prozent liegt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur Kalibrierung bei 550°C (Abbildung 3.33), wo der Anteil von Buten kontinuierlich mit dem MMA-Anteil des Copolymeren abnahm. Dieser Effekt ist allein auf die höhere Pyrolysetemperatur zurückzuführen. Der Anteil des nBA-Monomeren nimmt zwar auch bei der höheren Pyrolysetemperatur zu, jedoch in einem geringeren Umfang als bei 550°C. Außerdem nimmt der Anteil von Butanol ab, sodass sich die Effekte durch nBA und Butanol nahezu kompensieren. Die Flächenanteile des Butanal-Peaks sind hingegen ähnlich wie bei Buten vergleichsweise konstant.

Im Hinblick auf die Kalibrierung wurden anschließend die apparenten Responsefaktoren aller Pyrolyseprodukte ausgewertet. Abbildung 3.36 zeigt die Responsefaktoren von MMA und Buten. Bei MMA ist das gleiche Verhalten zu beobachten wie bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C (Abbildung 3.31). Die apparenten Responsefaktoren für die Copolymere sind auch hier deutlich niedriger als für die Blends und die Differenz ist umso größer, je kleiner der Anteil von MMA in dem jeweiligen Copolymeren ist.

Die Responsefaktoren von Buten erreichen hingegen bei Blends und Copolymeren in etwa dieselben Werte. Dies war bei 550°C nicht zu beobachten (Abbildung 3.32), dort sanken die Responsefaktoren mit sinkendem nBA-Anteil im Copolymeren und waren merklich kleiner als die aus den Blends ermittelten. Die Responsefaktoren von Butanol und nBA weisen die gleichen Tendenzen auf, wie bei 550°C (hier nicht dargestellt), haben aber insgesamt aufgrund der geringen Anteile wenig Einfluss.

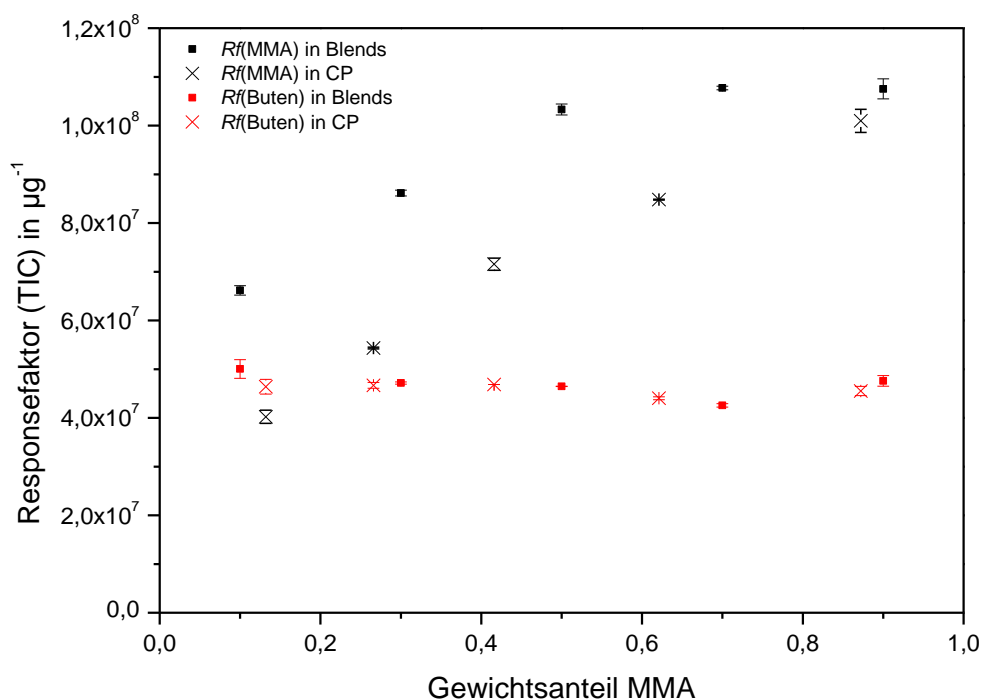


Abbildung 3.36: Vergleich der apparenten Responsefaktoren (TIC) von MMA (schwarz) und Buten (rot) in den Homopolymerblends (■) und den Copolymeren (X) bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C, aufgetragen gegen den MMA-Gewichtsanteil.

Aus dem Vergleich der Responsefaktoren kann man schlussfolgern, dass auch bei 675°C keine zufriedenstellende Kalibrierung möglich ist, die auf Flächenanteilen von MMA basiert. Bei der Bestimmung der Zusammensetzungen auf diesem Wege wurden tatsächlich in etwa die gleichen Abweichungen erhalten, wie bei der entsprechenden Kalibrierung bei 550°C.

Die Unabhängigkeit der apparenten Responsefaktoren Butens von der Copolymerzusammensetzung legt allerdings eine Kalibrierung basierend auf den absoluten Peakflächen von Buten nahe, ähnlich wie es bei Isobuten im vorangegangenen Abschnitt der Fall war. Die notwendigen Daten sind in Tabelle 3.17 und Tabelle 3.18 gegeben.

Tabelle 3.17: Eingesetzte Probenmengen von PnBA und ermittelte Peakflächen von Buten.

Probenmenge PnBA in μg	Peakfläche von Buten (TIC) in a.u.
2,0	$9,42 \cdot 10^5 \pm 0,22 \cdot 10^5$
6,0	$2,53 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6$
10,0	$4,60 \cdot 10^6 \pm 0,00 \cdot 10^6$
14,0	$6,54 \cdot 10^6 \pm 0,03 \cdot 10^6$
18,0	$8,92 \cdot 10^6 \pm 0,34 \cdot 10^6$
20,0	$9,53 \cdot 10^6 \pm 0,12 \cdot 10^6$

Tabelle 3.18: In Copolymeren enthaltene Probenmengen von nBA und ermittelte Peakflächen von Buten.

Probe	Probenmenge nBA in μg	Peakfläche von Buten (TIC) in a.u.
CP1	17,36	$7,97 \cdot 10^6 \pm 0,26 \cdot 10^6$
CP2	14,68	$6,78 \cdot 10^6 \pm 0,09 \cdot 10^6$
CP3	11,68	$5,42 \cdot 10^6 \pm 0,00 \cdot 10^6$
CP4	7,58	$3,30 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6$
CP5	2,56	$1,15 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6$

Die Auftragung der Peakflächen von Buten gegen die Probenmengen von nBA in den Blends und Copolymeren ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Zur Anpassung der Datenpunkte wurde ein Polynom dritten Grades verwendet. Zwischen der Kalibrierkurve und den Messpunkten der Copolymeren zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Bei geringen nBA-Anteilen wurden etwas zu große Butenflächen detektiert und bei hohen Anteilen etwas zu kleine. Somit sollten sich in Bezug auf die Zusammensetzungen der Copolymeren insgesamt nur geringe Abweichungen von den Referenzdaten ergeben. Die resultierenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

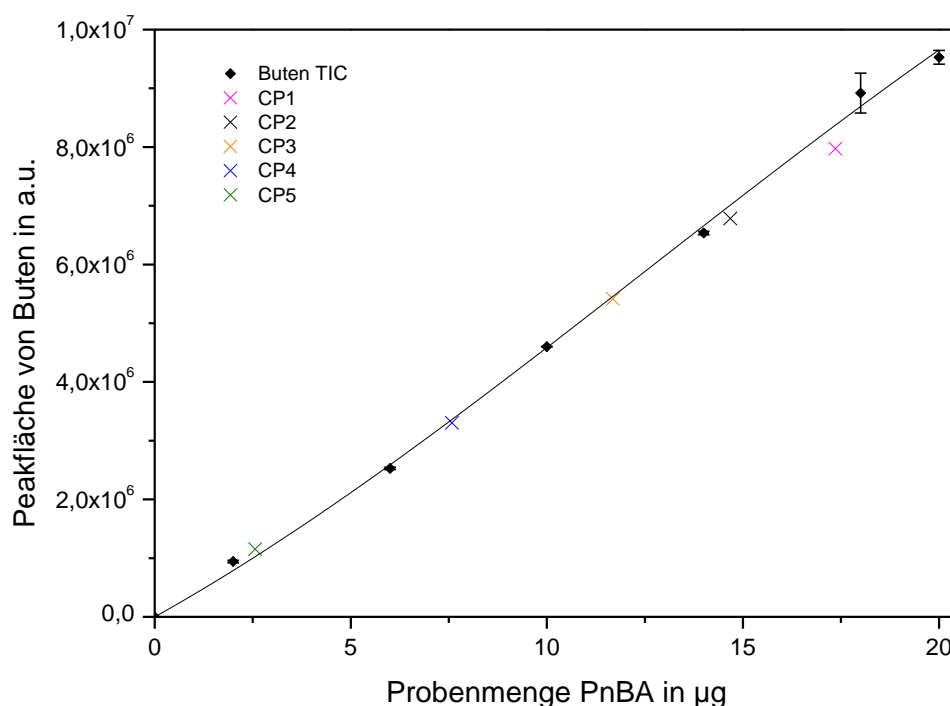


Abbildung 3.37: Auftragung der Peakflächen des TIC von Buten (♦) gegen die Probenmenge von PnBA bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C. Mit X gekennzeichnet sind die Peakflächen, die bei Messungen der Copolymeren erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau), CP5 (grün).

Tabelle 3.19: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis der Buten-Peakflächen.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	13,2	26,6	41,6	62,1	87,2
Buten TIC	17,1 ± 2,6	28,8 ± 0,8	41,8 ± 0,1	62,4 ± 0,3	85,8 ± 0,2

Bei allen Copolymeren ergibt sich in dieser Kalibrierung eine deutlich bessere Übereinstimmung als bei der Kalibrierung über Flächenanteile des MMA. Die maximale Abweichung beträgt etwa vier Prozent und wurde bei CP1, dem Copolymer mit dem höchsten nBA-Anteil, gefunden. Bei diesem Copolymer wurden tendenziell zu kleine Butenflächen registriert, was bereits auch in der Auftragung ersichtlich war.

Die erarbeitete Kalibriermethode kann unter Berücksichtigung der Vielzahl an Einflussfaktoren, die es bei der Pyrolyse von Copolymeren aus MMA und nBA gibt, insgesamt als zufriedenstellend angesehen werden. Die Berücksichtigung der Peakflächen von weiteren aus nBA entstehenden Produkten ist nicht sinnvoll, da deren Anteile wiederum durch die Anwesenheit von MMA in der Polymerkette beeinflusst werden und somit um zwei bis drei Prozent größere Abweichungen erhalten werden als bei Verwendung nur der Butenflächen.

Die Untersuchungen an Copolymeren aus MMA und nBA haben gezeigt, dass die Temperatur entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hat und genutzt werden kann, eine weniger geeignete Kalibriermethode erheblich zu optimieren. Ähnlich wie bei den Copolymeren aus MMA und tBMA, war im Falle der MMA-nBA-Copolymeren eine Kalibrierung über die Flächenanteile des MMA-Peaks nicht sinnvoll, da das in den Copolymeren enthaltene nBA den Depolymerisationsmechanismus und somit die Freisetzung des monomeren MMA beeinflusst. Dadurch wurden bei Copolymeren zu geringe MMA-Anteile gefunden.

Im Gegenzug beeinflusst aber auch das MMA den Pyrolysemechanismus der nBA-Einheiten. Bei 550°C führte dies zu einer Verschiebung der gebildeten nBA-Produkte, weg von Buten und Butanol und hin zum nBA-Monomer. Dieser Prozess konnte bei einer höheren Pyrolysetemperatur weitgehend unterdrückt werden, sodass sich der Anteil von Buten an der Summe der aus den nBA-Einheiten entstandenen Pyrolyseprodukte zwischen Homo- und Copolymeren nicht wesentlich unterscheidet. Auf diesem Wege konnte schließlich eine Kalibrierung auf Basis der Peakflächen von Buten realisiert werden, die im Vergleich zu der Kalibrierung über Flächenanteile deutlich bessere Übereinstimmungen mit den Referenzdaten ermöglicht.

Ein gerätetechnischer Aspekt sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben: Die gezeigte Kalibrierung wurde bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Untersuchungen ausprobiert, führte aber zunächst zu erheblichen Schwankungen bei der Zusammensetzungsbestimmung. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Tatsache, dass bei den früheren Messungen noch keine Kryofalle (Cryotrap) zur Verfügung stand. Dadurch wurden die niedrig siedenden Substanzen CO₂, Propan und Buten chromatographisch nur unvollständig getrennt, wodurch die Peakflächen von

Buten stark fehlerbehaftet waren. Erst durch die Installation der Kryofalle konnte eine Basislinientrennung erreicht werden, wodurch die Butenflächen korrekt ermittelt wurden. Die Verwendung dieses Systems war folglich essentiell für die entwickelte Kalibriermethode.

3.1.4.4 Kalibrierung basierend auf Copolymeren

Bei den vorausgegangenen Untersuchungen wurden zur Kalibrierung ausschließlich Homopolymere und deren Blends verwendet. Wenn unter dieser Einschränkung geeignete Methoden entwickelt werden können, so ist dies ein Vorteil gegenüber Methoden, bei denen Copolymere bekannter Zusammensetzung benötigt werden. Für eine Kalibrierung unter Verwendung von Copolymeren müssen mehrere Proben hergestellt und charakterisiert werden. Dies stellt bei linearen Poly(meth)acrylaten mit einfachen Strukturen und nur wenigen Monomeren kein grundsätzliches Problem dar, da die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Kalibriersubstanzen verwendet werden kann, ist aber bei komplexeren oder vernetzten Copolymeren mit erheblichem Aufwand verbunden oder unter Umständen überhaupt nicht möglich. Deshalb ist eine Kalibrierung, die auf Basis von Homopolymeren zufriedenstellende Resultate hervorbringt, zu bevorzugen.

Für P(MMA-co-nBA) wurde im vorherigen Abschnitt eine auf Homopolymeren basierende Kalibrierung über die absoluten Peakflächen von Buten bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C entwickelt. Im Folgenden soll geprüft werden, ob und wie sich diese Ergebnisse mit einer auf Copolymeren basierenden Kalibrierung bei derselben Temperatur noch verbessern lassen. In Abbildung 3.38 sind dazu die Kalibrierkurven dargestellt, die bei Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks mit Bezug auf die Summe der Peakflächen aller aus nBA entstandenen Pyrolyseprodukte ermittelt wurden ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{Summe}})$). Dabei wurde jeweils eines der Copolymeren nicht für die Anpassungsrechnung mit einem Polynom vierten Grades verwendet. Dieses war frei und die anschließende Bestimmung seiner Zusammensetzung gibt Hinweise darauf, wie gut die Kalibrierung funktioniert hat.

Es fällt auf, dass alle Kalibrierkurven, die auf Copolymeren basieren, nahezu deckungsgleich sind. Das heißt, dass es unerheblich ist, welches der Copolymeren für die Ermittlung der Kalibrierkurve nicht herangezogen wurde. Die Verwendung von vier Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzungen ist somit in jedem Fall ausreichend.

Im Vergleich dazu ist auch die durch Homopolymerblends erstellte Kalibrierkurve dargestellt. Diese weicht vor allem bei niedrigen MMA-Anteilen deutlich von den anderen Kalibrierkurven ab. Der Grund für diese Abweichung liegt, wie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, in unterschiedlichen Produktverteilungen bei der Pyrolyse von Homo- und Copolymeren, aus denen aufgrund unterschiedlicher spezifischer Responsefaktoren unterschiedliche Peakflächenanteile resultieren. Dies ist letztlich der Grund, weshalb die einfach anzuwendende Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends nicht zufriedenstellend war.

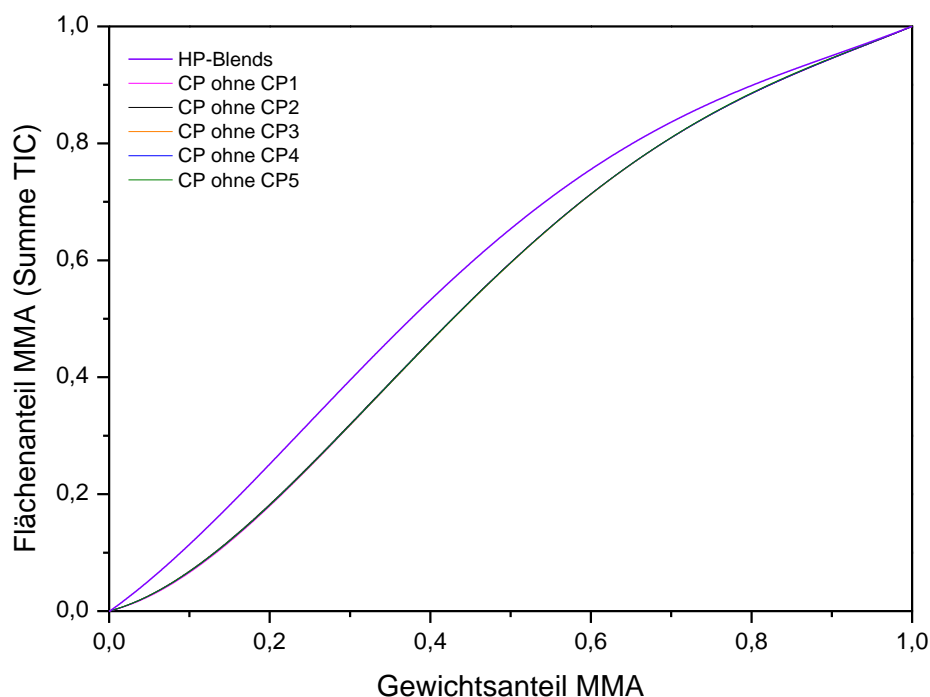


Abbildung 3.38: Kalibrierkurven basierend auf Flächenanteilen von MMA, aufgetragen gegen den MMA-Gewichtsanteil bei Homopolymerblends (violett) und Copolymeren bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C. Freie Copolymere: CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.20 fasst die Zusammensetzungen, die bei der Copolymerkalibrierung erhalten wurden, zusammen. Die Übereinstimmung zwischen Referenzdaten und Messergebnissen ist bei allen Copolymeren hervorragend. Weniger als vier Copolymere sollten aber dennoch nicht für die Erstellung einer Kalibrierkurve verwendet werden, da dabei die Abstände zwischen den Kalibrierpunkten zu groß werden und die Berechnung der korrekten Kalibrierkurve nicht mehr gewährleistet ist.

Tabelle 3.20: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Copolymeren.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	13,2	26,6	41,6	62,1	87,2
Summe TIC	13,5 ± 0,1	26,4 ± 0,1	41,8 ± 0,3	62,2 ± 0,2	87,2 ± 0,1

Somit bietet die Kalibrierung unter Verwendung von Copolymeren bekannter Zusammensetzung eine Möglichkeit die Qualität der Ergebnisse nochmals deutlich zu steigern. Sie sollte vor allem dann angewandt werden, wenn eine sehr genaue Bestimmung der Zusammensetzung erforderlich ist und der zusätzliche Aufwand im Vergleich zu einer Kalibrierung mit Homopolymeren in Kauf genommen werden kann.

Der Grund für diese sehr guten Übereinstimmungen dürfte in der Tatsache liegen, dass nur bei Copolymeren alle wechselseitigen Einflüsse zwischen MMA und nBA, die während der Pyrolyse eine Rolle spielen, erfasst werden. Zwar kann, wie gezeigt, auf diese Einflüsse rea-

giert werden, etwa indem die resultierenden Pyrogramme dahingehend vereinfacht werden, dass möglichst wenige Pyrolyseprodukte mit möglichst konstanten Anteilen darin auftauchen. Doch letztlich kann bei einem Homopolymeren PMMA die Anwesenheit von statistisch verteilten nBA-Einheiten genauso wenig simuliert werden, wie umgekehrt die Anwesenheit von MMA in PnBA.

3.2 Vernetzte Poly(meth)acrylate

Im vorherigen Abschnitt wurden für unterschiedliche lineare Poly(meth)acrylatcopolymere Kalibriermethode zur Zusammensetzungsbestimmung mittels Py-GC/MS entwickelt. Im folgenden Abschnitt sollen im Gegensatz dazu vernetzte Polymere untersucht werden. Durch die Vernetzung steigt die Komplexität aus zwei Gründen an: Einerseits sind vernetzte Polymere im Gegensatz zu linearen nicht löslich, was die Homogenisierung und die Dosierung der Proben erschwert. Andererseits könnten bei der Pyrolyse vernetzungsspezifische Probleme auftreten, die eine Anpassung der Methoden notwendig machen.

Bei der Synthese der Polymeren wurden unterschiedliche Verhältnisse von MMA und nBMA sowie unterschiedlich hohe Vernetzeranteile eingesetzt. Dadurch kann einerseits geprüft werden, ob die Vernetzung Einfluss auf die Bestimmung des Verhältnisses von MMA zu nBMA hat und andererseits, ob sich unterschiedliche Vernetzungsgrade unterschiedlich stark auswirken. In Abschnitt 3.1.2 wurde gezeigt, dass die Bestimmung der Zusammensetzung von linearen Copolymeren aus MMA und nBMA mit Hilfe der Py-GC/MS sehr gut funktioniert. Aus diesem Grund wurden diese beiden Monomere für die Untersuchungen in diesem Abschnitt ausgewählt. Dadurch sollte es möglich sein, gezielt den Einfluss der Vernetzung zu ermitteln, ohne dass die Kettensegmente zwischen den Vernetzungspunkten die Bestimmung der Zusammensetzung wesentlich beeinflussen. Die hergestellten Polymere konnten mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Für die Herstellung homogener Feststoffmischungen stand eine Kryomühle zur Verfügung.

3.2.1 Charakterisierung der verwendeten Proben

Während die löslichen Copolymere direkt mit der ^1H -NMR-Spektroskopie vermessen werden konnten, war zur Zusammensetzungsbestimmung der vernetzten und damit unlöslichen Copolymeren ein anderes Vorgehen notwendig. Zunächst wurden NMR-Spektren der Reaktionsmischungen aufgenommen. Nach der Reaktion, die in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt wurde, wurden die verbliebenen löslichen Komponenten aus den vernetzten Polymeren extrahiert. Von den extrahierten Bestandteilen wurden ebenfalls NMR-Spektren aufgenommen und diese auf die Fläche des Toluol-Signals normiert. Toluol wurde bei der Polymerisation als Lösungsmittel eingesetzt und diente an dieser Stelle als interne Referenz. Aus den ermittelten Signalflächen konnte berechnet werden, welche Mengen der einzelnen Monomeren nach der Polymerisation noch in löslicher Form vorlagen. Aus den Differenzen zu den Reaktionsmischungen ergaben sich folglich die Zusammensetzungen der vernetzten Copolymeren. Hierfür wurden die Flächen der Signale bei 3,6 ppm (3 H der Methoxygruppe in MMA), bei 4,1 ppm (2 H der Butoxygruppe in nBMA), bei 4,4 ppm (4 H der Ethylenglycolgruppe in EGDMA), bei 4,6 ppm (2 H der Allylgruppe in AMA) sowie zur Normierung das Lösungsmittelsignal bei 2,3 ppm (3 H von Toluol) benötigt.

Um zu prüfen, ob die verwendete Probe repräsentativ für die Gesamtprobe war und um den Fehler der Methode abzuschätzen, wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, indem die

vernetzten Polymere nach der Synthese aufgeteilt und zwei parallele Extraktionen vorgenommen wurden. Für die Anteile der drei Comonomeren in den jeweiligen vernetzten Polymeren ergaben sich dabei Abweichungen von bis zu einem Gewichtsprozent (absolut). Somit konnte dieses Vorgehen verwendet werden, um die Zusammensetzungen der vernetzten Polymeren zuverlässig zu ermitteln. Die erhaltenen Zusammensetzungen wurden gemittelt und gelten fortan als Referenzzusammensetzungen. Im Verhältnis zu den eingesetzten Mischungen wiesen die vernetzten Copolymere geringfügig höhere Vernetzeranteile auf. Dies ist vermutlich auf höhere Reaktivitäten aufgrund zweier reaktiver Gruppen in den Vernetzermomeren zurückzuführen. Das Verhältnis von MMA zu nBMA in den Netzwerken entspricht hingegen dem Verhältnis in den Reaktionsmischungen. Die ermittelten Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.21 wiedergegeben.

Tabelle 3.21: In NMR-Messungen bestimmte Zusammensetzungen der vernetzten Poly(meth)acrylatcopolymeren.

Polymer	Bezeichnung	Zusammensetzung in Mol.-%	Zusammensetzung in Gew.-%
PEGDMA	Homopolymer	100 % EGDMA	100 % EGDMA
PAMA	Homopolymer	100 % AMA	100 % AMA
P(MMA-co-nBMA-co-EGDMA)	CP1	56,6 % MMA	47,1 % MMA
		40,2 % nBMA	47,7 % nBMA
		3,2 % EGDMA	5,2 % EGDMA
	CP2	54,4 % MMA	44,3 % MMA
		39,4 % nBMA	45,7 % nBMA
		6,2 % EGDMA	10,0 % EGDMA
	CP3	56,3 % MMA	47,2 % MMA
		41,9 % nBMA	49,9 % nBMA
		1,8 % EGDMA	2,9 % EGDMA
	CP4	19,0 % MMA	13,9 % MMA
		77,0 % nBMA	80,3 % nBMA
		4,0 % EGDMA	5,8 % EGDMA
	CP5	77,6 % MMA	69,9 % MMA
		19,4 % nBMA	24,8 % nBMA
		3,0 % EGDMA	5,3 % EGDMA
P(MMA-co-nBMA-co-AMA)	CP1	52,2 % MMA	44,0 % MMA
		38,9 % nBMA	46,5 % nBMA
		8,9 % AMA	9,5 % AMA
	CP2	49,8 % MMA	41,9 % MMA
		36,0 % nBMA	43,0 % nBMA
		14,2 % AMA	15,1 % AMA
	CP3	55,8 % MMA	47,4 % MMA
		39,3 % nBMA	47,4 % nBMA
		4,9 % AMA	5,2 % AMA
	CP4	16,0 % MMA	12,0 % MMA
		73,4 % nBMA	78,0 % nBMA
		10,6 % AMA	10,0 % AMA
	CP5	70,6 % MMA	63,7 % MMA
		19,5 % nBMA	25,0 % nBMA
		9,9 % AMA	11,3 % AMA

3.2.2 Herstellung homogener Feststoffmischungen mit Hilfe einer Kryomühle

Bisher wurden ausschließlich lineare und damit lösliche Polymere untersucht. Dabei hatte sich gezeigt, dass, abhängig vom vorliegenden Copolymersystem, eine Kalibrierung der Py-GC/MS basierend auf Peakflächenanteilen oder auf absoluten Peakflächen erfolgen kann. Da bei der Py-GC/MS sehr geringe Probenmengen eingesetzt werden, sind für die Qualität der Ergebnisse vor allem die Homogenität der Proben und die exakte Dosierbarkeit ausschlaggebend. Beides konnte bei den bisherigen Arbeiten durch Dosieren bzw. Mischen der Probe in gelöstem Zustand gewährleistet werden.

Vernetzte Proben sind jedoch unlöslich und müssen somit in fester Form der Untersuchung zugeführt werden. Dabei sind zwei gegenläufige Aspekte zu beachten: Einerseits muss die eingesetzte Probenmenge ausreichend hoch gewählt werden, damit die Probe repräsentativ für die Gesamtprobe ist und damit eine möglichst genaue Einwaage ermöglicht wird. Andererseits darf die Probenmenge nicht zu hoch sein, da es sonst zu Problemen wie Detektorsättigung und Säulenüberladung in der Py-GC/MS kommt. Diese Fehler haben sowohl auf die ermittelten Flächenanteile als auch auf die absoluten Peakflächen einen Einfluss. Je homogener die Probe ist, umso geringer kann folglich die Probenmenge gewählt werden und umso geringer sind auch die Sättigungs- und Überladungsprobleme.

Zur Probeneinwaage stand eine Analysewaage (Mettler Toledo AX105 DeltaRange) zur Verfügung, mit welcher sich bei äußerst sorgfältiger Wägung, unter Vermeidung jeglicher Erschütterungen und mit ausreichend Geduld, Einwaagen zwischen 100 und 200 μg zuverlässig realisieren ließen. Die Einwaage wird dabei auf 10 μg genau angezeigt, es muss jedoch beachtet werden, dass die Änderung der letzten Stelle bereits zu einem Fehler von fünf bis zehn Prozent führt. Aus diesem Grund wurden bei Messungen mit Feststoffen immer Mehrfachbestimmungen durchgeführt, in der Regel drei, mit der Absicht den Fehler dadurch zu mitteln.

Zur Herstellung homogener Feststoffmischungen stand eine Kryomühle (Retsch Cryomill) zur Verfügung. Zunächst wurden Homopolymerblends aus PMMA und PnBMA hergestellt, wobei die Dauer des Mahlvorgangs, die Größe des Mahlbeckers, die Anzahl und Größe der verwendeten Mahlkugeln, sowie die Befüllung des Mahlbeckers variiert wurden. Von den so hergestellten Proben wurden jeweils mehrere Messungen auf der Py-GC/MS durchgeführt und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewertet. Im Vordergrund stand dabei die Probenmenge, die zum Erhalt konstanter Flächenverhältnisse notwendig war. Hieraus wurde geschlossen, ob beide Komponenten in repräsentativen Anteilen in der eingesetzten Probe enthalten waren und ob die Gesamtprobe somit ausreichend homogen war.

Bezüglich der Befüllung des Mahlbeckers stellte sich heraus, dass geringere Probenmengen von Vorteil sind. Variiert wurde im Bereich von 0,5 bis 3,0 g, wobei die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse umso besser war, je kleiner die Probenmenge war. Daher wurden im Folgenden meist 0,3 bis 0,5 g eingesetzt. Hinsichtlich der Größe des Mahlbeckers sowie der Größe und der Anzahl der Mahlkugeln erwies sich die Kombination des größten zur Verfügung ste-

henden Mahlbechers (Volumen: 50 mL) mit der größten Kugel (Durchmesser: 25 mm) als optimal. Der Einsatz mehrerer Mahlkugel verringerte hingegen die Qualität der Mahlung. Der Grund für dieses Ergebnis liegt vermutlich darin, dass die größte Kugel aufgrund ihres Gewichts die größte Energie freisetzen kann und dadurch das feinste Pulver erhalten wird. Der Hersteller gibt für die Endfeinheit einen Wert von 5 μm an. Mehrere Kugeln verringern die Beschleunigungsstrecke bei jedem Schwingungsvorgang und reduzieren damit wiederum die kinetische Energie, mit der die Kugel auf die Becherwand trifft.

Bei der Untersuchung der Mahldauer, bzw. der Anzahl der Mahlzyklen, zeigte sich eine leichte Verbesserung bei längerem Mahlen. In der Regel sind drei Zyklen à drei Minuten ausreichend. Zur Herstellung der Homopolymerblends wurden jedoch sechs Zyklen verwendet. Zwar lässt sich die Feinheit durch noch mehr Zyklen noch geringfügig steigern, doch hierbei müssen auch die dafür notwendige Zeit sowie der Verbrauch von flüssigem Stickstoff berücksichtigt werden. Bei sechs Zyklen dauert ein Mahlvorgang einschließlich der anschließenden Reinigung bereits etwa eine Stunde und es werden dabei etwa 10 L flüssiger Stickstoff verbraucht. Die dabei erreichbare Feinheit ist im Hinblick auf die anschließenden Py-GC/MS-Messungen ausreichend.

Aufgrund der etwa zehnfach höheren Probenmengen bei Feststoffproben im Vergleich zu gelösten Proben mussten für die Py-GC/MS-Messungen einige Parameter angepasst werden, um eine Sättigung des Gaschromatographen und des Massenspektrometers zu verhindern. In erster Linie ist das Splitverhältnis ausschlaggebend für die Substanzmenge, die nach der Pyrolyse auf die GC-Säule gelangt und damit der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht wird. Es kann bei der verwendeten Konfiguration der Anlage etwa in dem Bereich von 1:10 bis 1:400 eingestellt werden. Bei einem höheren Splitverhältnis lässt sich die zu analysierende Probenmenge folglich reduzieren, der Verbrauch an Heliumgas ist dabei aber deutlich höher. Zusätzlich lässt sich auch die Detektorspannung absenken. Als Faustregel gilt, dass eine Absenkung um 0,1 kV zu einer Abnahme der Intensität um den Faktor 2 führt. Bei Messungen von Feststoffproben wurde die Spannung meist um etwa 0,2 bis 0,3 kV gegenüber dem Tuning abgesenkt. Darüber hinaus führt eine flachere Temperaturrampe in der GC zu einer leichten Peakverbreiterung und kann dazu beitragen eine Sättigung des Massenspektrometers zu verhindern.

Nachdem die optimalen Mahlbedingungen und geeignete Einstellungen für die Py-GC/MS-Messungen mit Feststoffproben gefunden waren, wurden Blends unterschiedlicher Zusammensetzungen aus PMMA und PnBMA hergestellt und eine vollständige Kalibrierung wie in Abschnitt 3.1.2.2 durchgeführt. Dabei konnten hinsichtlich der Zusammensetzungen der linearen aber als Feststoff eingebrachten Copolymeren sehr gute Übereinstimmungen zwischen Py-GC/MS und NMR-Spektroskopie erzielt werden. Dadurch wurde gezeigt, dass eine Kalibrierung mit Feststoffproben ebenso dazu geeignet ist, die Zusammensetzung von Copolymeren mittels Py-GC/MS zu bestimmen, wie eine Kalibrierung, bei der die Proben in Lösung homogenisiert wurden.

3.2.3 P(MMA-co-nBMA-co-EGDMA)

Copolymere aus MMA, nBMA und EGDMA sind ausschließlich aus Methacrylatmonomeren aufgebaut. Aus diesem Grund sollte es bei Pyrolyse zur Depolymerisation unter Freisetzung der Monomeren kommen, sofern nicht, wie etwa bei tBMA, die Abspaltung von Seitengruppen bevorzugt stattfindet. Abbildung 3.39 zeigt Pyrogramme der fünf vernetzten Copolymeren.

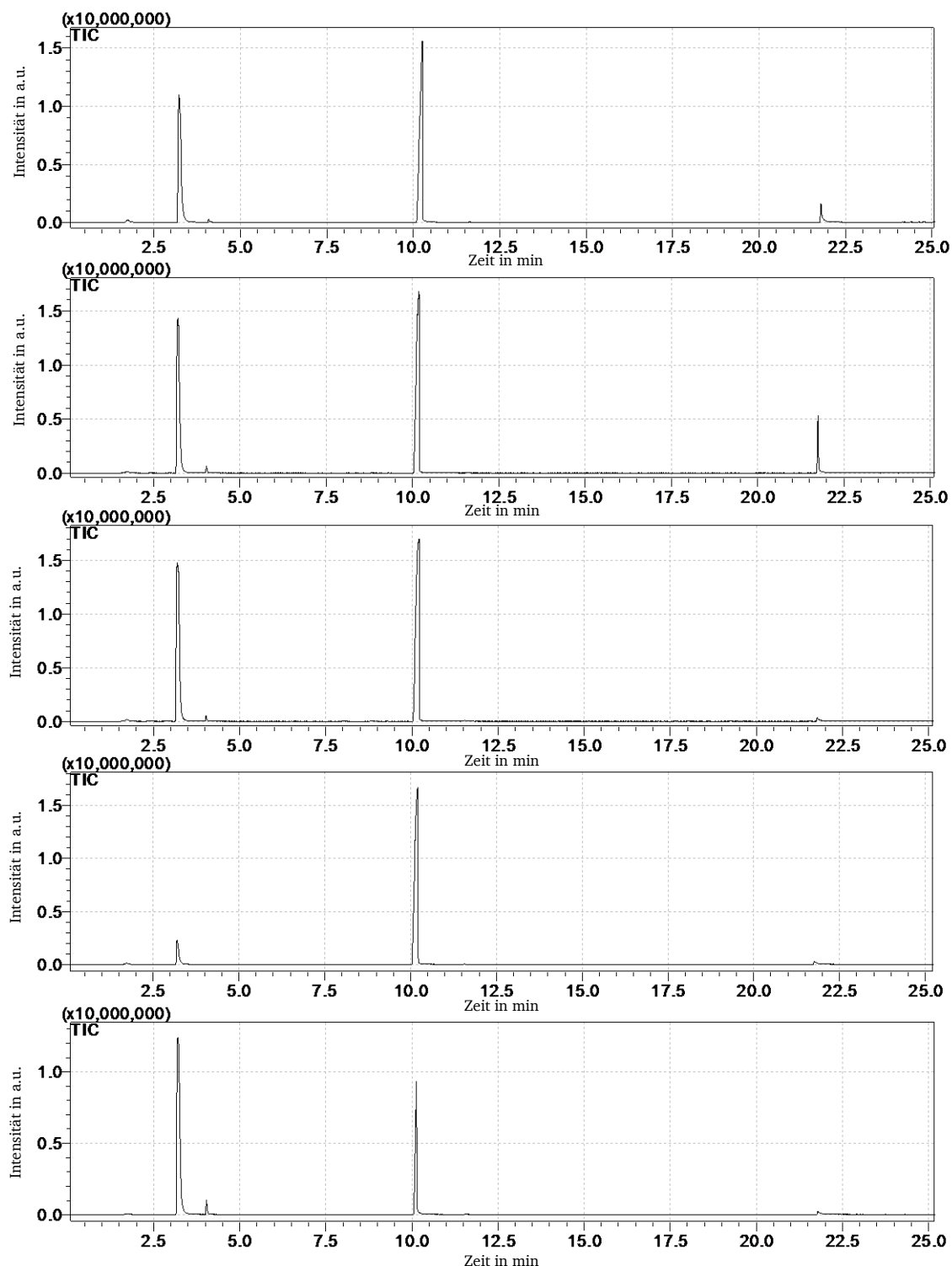


Abbildung 3.39: Pyrogramme (TIC) der vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA, gemessen bei 500°C: CP1 bis CP5 (von oben nach unten), Zusammensetzungen siehe Tabelle 3.21.

Die Peaks bei 3,3 und 10,2 min konnten anhand ihrer Massenspektren und durch Abgleich mit der Datenbank NIST08 als MMA und nBMA identifiziert werden (siehe Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4). Der Peak bei 1,75 min wurde als Buten identifiziert (siehe Abbildung 3.18), welches offenbar ebenso wie bei Copolymeren aus MMA und nBMA zu geringen Teilen durch Abspaltung der Butylseitengruppe gebildet wird. Das Signal bei 4,1 min stammt vom Toluol, das als Lösungsmittel bei der Synthese verwendet wurde. Es wurde bei einigen Proben in geringen Mengen in der Netzwerkstruktur eingeschlossen und beim Trockenvorgang nicht vollständig entfernt. In Abbildung 3.40 sind das Massenspektrum des Peaks bei 21,8 min sowie mögliche Strukturen der entstehenden Ionen dargestellt. Dieses Spektrum wurde durch Datenbankabgleich EGDMA zugeordnet.

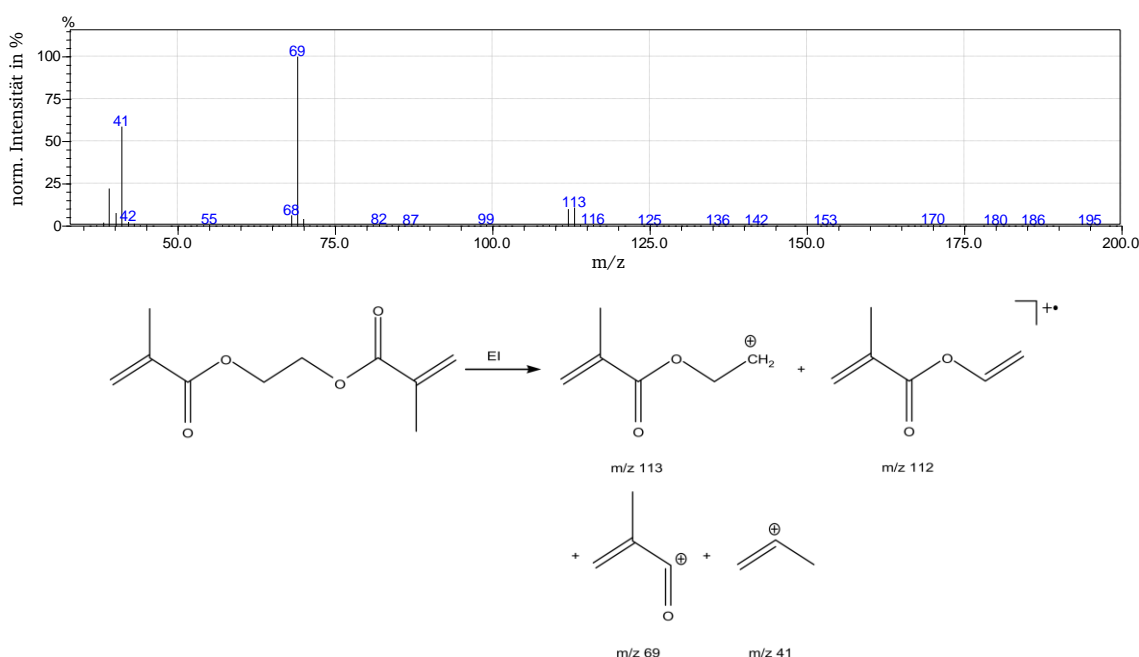


Abbildung 3.40: Massenspektrum des Peaks bei 21,8 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von EGDMA identifiziert (94 % Übereinstimmung).

Somit entstehen bei der Pyrolyse von vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA im Wesentlichen die drei Monomere, was für den vermuteten Depolymerisationsmechanismus spricht. Dies stellt eine gute Grundlage für eine Kalibrierung mit Homopolymerblends oder Mischungen der Monomeren dar.

3.2.3.1 Kalibrierung basierend auf Homopolymerblends

Es wurde entschieden eine zweistufige Kalibrierung durchzuführen, wobei zunächst das Verhältnis von MMA zu nBMA bestimmt werden sollte und anschließend das Verhältnis von MMA zu EGDMA. Daraus lässt sich gemäß Gleichung 3.1 die Gesamtzusammensetzung der Copolymeren berechnen. Darin sind w_x die Gewichtsanteile der drei Komponenten, a das Ver-

hältnis der Gewichtsanteile von MMA zu nBMA und b das Verhältnis der Gewichtsanteile von MMA zu EGDMA. a und b sollen mit Hilfe zweier Kalibrierungen bestimmt werden, sodass die Gewichtsanteile bezogen auf das gesamte Polymer berechnet werden können.

$$w_{MMA} + w_{nBMA} + w_{EGDMA} = 1$$

$$a = \frac{w_{MMA}}{w_{nBMA}} \quad b = \frac{w_{MMA}}{w_{EGDMA}} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

$$w_{MMA} = \frac{1}{1 + \frac{1}{a} + \frac{1}{b}}$$

Hierfür wurden Homopolymerblends aus PMMA mit PnBMA sowie aus PMMA mit Polyethylenglycoldimethacrylat (PEGDMA) benötigt. Erstere standen bereits aus den Vorversuchen zur Optimierung der Mahlbedingungen zur Verfügung, letztere wurden nun unter identischen Bedingungen hergestellt. Damit die bestimmten Gewichtsanteile, die sich lediglich auf MMA und nBMA bzw. MMA und EGDMA beziehen, mit den Zusammensetzungen der Copolymeren verglichen werden können, wurden die entsprechenden Anteile aus den in Tabelle 3.21 gezeigten Daten berechnet, indem die Summe der jeweiligen Anteile auf hundert Prozent normiert wurde. Sie sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst.

Tabelle 3.22: Zusammensetzungen der vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA bezogen auf die Verhältnisse von MMA und nBMA sowie MMA und EGDMA.

Probe	Zusammensetzung bezüglich MMA und nBMA in Gew.-%	Zusammensetzung bezüglich MMA und EGDMA in Gew.-%
CP1	49,8 % MMA 50,2 % nBMA	89,9 % MMA 10,1 % EGDMA
CP2	49,3 % MMA 50,7 % nBMA	81,6 % MMA 18,4 % EGDMA
CP3	48,6 % MMA 51,4 % nBMA	94,0 % MMA 6,0 % EGDMA
CP4	14,8 % MMA 85,2 % nBMA	70,6 % MMA 29,4 % EGDMA
CP5	73,8 % MMA 26,2 % nBMA	92,9 % MMA 7,1 % EGDMA

Bestimmung des Verhältnisses von MMA zu nBMA

Die Kalibrierung erfolgte prinzipiell in gleicher Weise wie bei den linearen Copolymeren aus MMA und nBMA, jedoch wurden im vorliegenden Fall die gemahlenen Feststoffmischungen eingesetzt. Die eingewogenen Probenmengen lagen zwischen 50 und 100 μg , das Splitverhältnis bei 1:400 und die Pyrolysetemperatur bei 500°C. Es wurden jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt und die Werte gemittelt.

In Tabelle 3.23 sind die bei der Kalibrierung erhaltenen TIC-Flächenanteile des MMA-Peaks zusammengefasst ($F_{\text{MMA}} / (F_{\text{MMA}} + F_{\text{nBMA}})$). Tabelle 3.24 gibt die Flächenanteile des MMA-Peaks in den vernetzten Copolymeren bezogen auf die Flächen des nBMA-Peaks wieder.

Tabelle 3.23: Flächenanteile des MMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends (Feststoffmischungen) aus PMMA und PnBMA.

PMMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil (TIC) ± Standardabweichung in %
0	0,0
10	5,6 ± 1,0
20	13,8 ± 0,1
30	22,2 ± 1,1
50	43,8 ± 0,1
70	67,2 ± 1,6
80	79,6 ± 0,4
90	90,1 ± 0,2
100	100,0

Tabelle 3.24: Flächenanteile des MMA-Peaks bezogen auf nBMA bei Messungen von vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil (TIC) ± Standardabweichung in %
CP1	49,8	42,2 ± 0,7
CP2	49,3	41,2 ± 1,0
CP3	48,6	41,8 ± 1,5
CP4	14,8	9,1 ± 0,6
CP5	73,8	69,7 ± 1,1

In Abbildung 3.41 sind die Flächenanteile des MMA-Peaks gegen die PMMA-Gewichtsanteile in den Blends aufgetragen. Zur Anpassung der Kurve wurde ein Polynom sechsten Grades verwendet. Weiterhin sind die für die Copolymere erhaltenen Flächenanteile dargestellt.

Ebenso wie bei den unvernetzten Copolymeren zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messpunkten der Copolymeren und der Kalibrierkurve. Die erhaltenen Zusammensetzungen können Tabelle 3.25 entnommen werden, sie stimmen größtenteils sehr gut mit den Zusammensetzungen, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt wurden, überein. Lediglich bei zwei der fünf Copolymeren ist die Differenz größer als ein Prozent. Somit konnte gezeigt werden, dass sich die Anteile der linearen Kettensegmente trotz der Vernetzung auf die gleiche Art und Weise bestimmen lassen, wie es bei unvernetzten Proben der Fall ist.

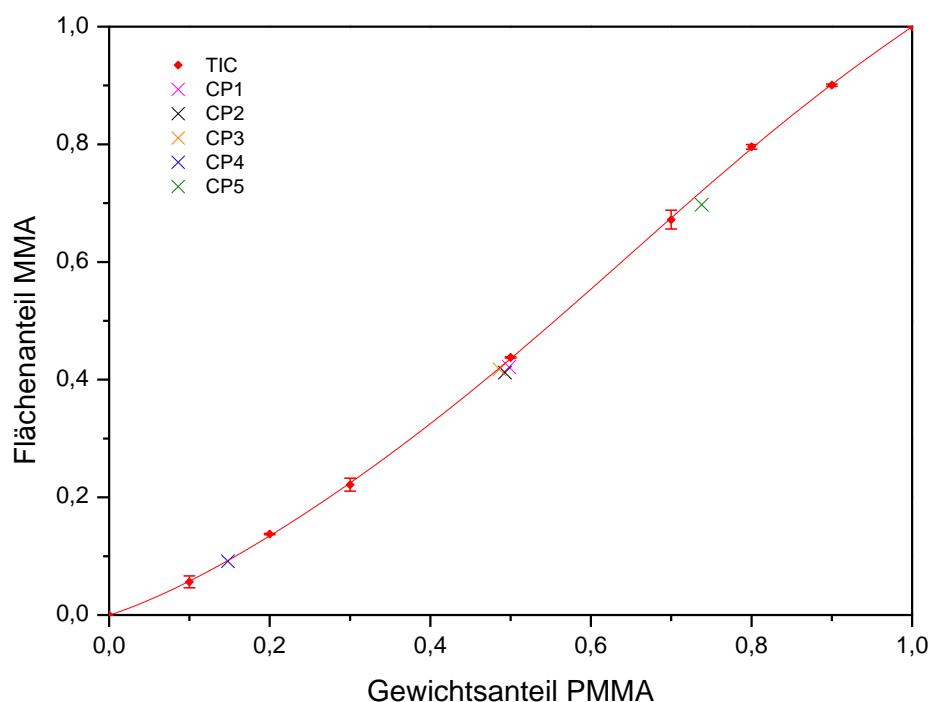


Abbildung 3.41: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.25: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA bezogen auf nBMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	49,8	49,3	48,6	14,8	73,8
TIC	48,9 ± 0,6	47,9 ± 0,8	48,4 ± 1,2	14,7 ± 0,8	71,9 ± 0,9

Bei der Synthese wurden bei den Copolymeren 1 bis 3 die Anteile von MMA und nBMA zueinander konstant gehalten und die Anteile des Vernetzers variiert, um ermitteln zu können, ob der Vernetzungsgrad der Polymeren Einfluss auf die Bestimmung der Anteile der linearen Komponenten hat. CP2 weist den höchsten Vernetzungsgrad auf, CP3 den niedrigsten. Vergleicht man nun die Daten in Tabelle 3.25 so stellt man fest, dass ein nennenswerter Einfluss des Vernetzungsgrades zwar nicht vorliegt, jedoch eine leichte Tendenz. Je höher der Vernetzungsgrad ist, desto größer ist die Abweichung des MMA-Anteils von den Daten der NMR-Spektroskopie. Bei höheren Vernetzeranteilen, liegen die Verknüpfungspunkte enger zusammen und die Abschnitte der linearen Komponenten sind dadurch kürzer. Wenn aufgrund der Verknüpfungspunkte eine bestimmte Wahrscheinlichkeit gegeben ist, dass die daran gebundenen Monomere nicht freigesetzt werden, so kann dies bei zunehmend enger werdenden Netzwerken dazu führen, dass sich der Einfluss des Vernetzers auch bei der Ermittlung der Anteile der linearen Komponenten bemerkbar macht.

Letztlich kann jedoch festgehalten werden, dass es bei der Ermittlung der Anteile von MMA und nBMA keinerlei Probleme gab und dass die Kalibrierung ebenso erfolgen kann, wie bei löslichen Proben, auch wenn homogenisierte Feststoffmischungen als Kalibriersubstanzen verwendet werden.

Bestimmung des Verhältnisses von MMA zu EGDMA

Zur Bestimmung des Vernetzeranteils wurden Feststoffmischungen aus PMMA und PEGDMA verwendet. Die eingewogenen Probenmengen lagen ebenfalls zwischen 50 und 100 μg , das Splitverhältnis bei 1:400 und die Pyrolysetemperatur bei 500°C. Auch bei dieser Kalibrierung wurden jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt und die Werte gemittelt. In Tabelle 3.26 und Tabelle 3.27 sind die TIC-Flächenanteile des EGDMA-Peaks, bezogen auf die Summe der Flächen der MMA- und EGDMA-Peaks, gegeben ($F_{\text{EGDMA}} / (F_{\text{EGDMA}} + F_{\text{MMA}})$).

Tabelle 3.26: Flächenanteile des EGDMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends (PMMA und PEGDMA).

PEGDMA-Anteil in Gew.-%	EGDMA-Flächenanteil (TIC) \pm Standardabweichung in %
0	0,0
5	2,4 \pm 0,1
10	5,3 \pm 0,7
15	8,2 \pm 1,0
25	15,9 \pm 0,6
50	37,7 \pm 3,7
75	69,2 \pm 3,8
100	100,0

Tabelle 3.27: Flächenanteile des EGDMA-Peaks bezogen auf MMA bei Messungen von vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA.

Probe	EGDMA-Anteil in Gew.-%	EGDMA-Flächenanteil (TIC) \pm Standardabweichung in %
CP1	10,1	6,7 \pm 1,4
CP2	18,4	14,8 \pm 1,8
CP3	6,0	3,1 \pm 0,8
CP4	29,4	25,5 \pm 3,6
CP5	7,1	4,7 \pm 0,8

Abbildung 3.42 zeigt die Auftragung der Flächenanteile des EGDMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PEGDMA sowie die korrespondierenden Flächenanteile der Copolymeren.

Die Übereinstimmung ist bei niedrigen EGDMA-Anteilen sehr gut, wird aber mit steigendem EGDMA-Anteil zunehmend schlechter. Dies spricht dafür, dass der Vernetzeranteil systematisch zu einer Fehleinschätzung bezüglich der Zusammensetzung beiträgt. In Tabelle 3.28 sind die resultierenden Anteile von EGDMA aufgeführt. Für CP3, das den niedrigsten Anteil aufweist, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Bei allen anderen Copolymeren werden für EGDMA zu hohe Anteile erhalten. Dabei ist die Differenz zu den NMR-Daten umso größer, je höher der EGDMA-Anteil im Vergleich zu MMA ist. Bei CP4 ist der ermittelte Anteil nahezu um ein Drittel höher als bei den Referenzdaten.

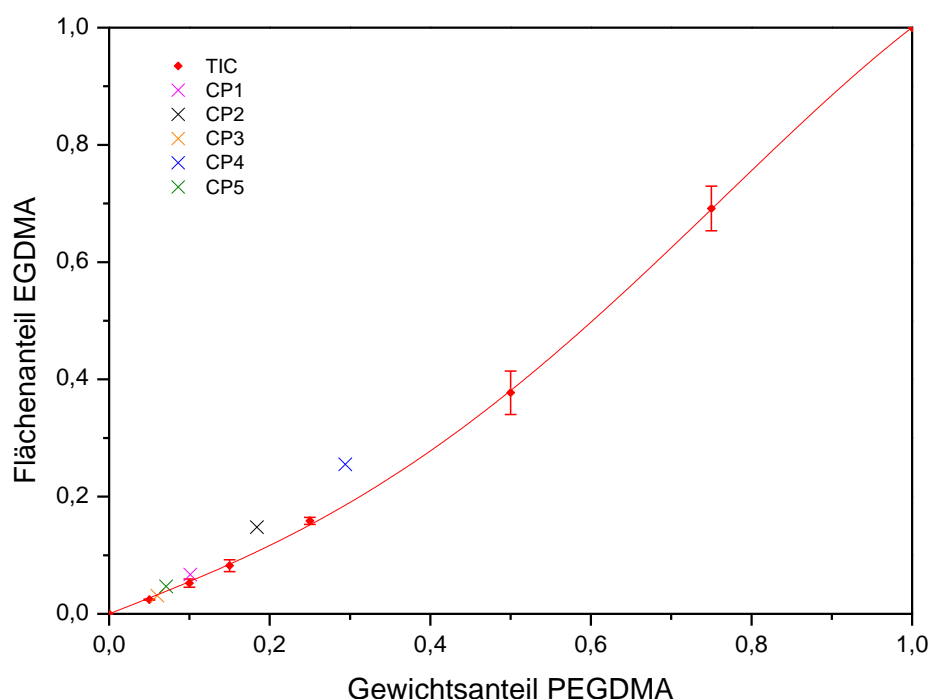


Abbildung 3.42: Auftragung der Flächenanteile des EGDMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von PEGDMA in den Homopolymerblends. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymeren erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.28: Ermittelte Gewichtsanteile von EGDMA bezogen auf MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	10,1	18,4	6,0	29,4	7,1
TIC	12,1 ± 2,4	24,5 ± 2,4	5,8 ± 1,5	37,6 ± 3,8	8,5 ± 1,2

Insgesamt wird bei der Kalibrierung mit Homopolymerblends zweierlei deutlich: Einerseits scheint die Vernetzung keinen, oder nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die Bestimmung der Zusammensetzung bezüglich der linearen Komponenten zu haben. Die Anteile von MMA und nBMA lassen sich ebenso gut ermitteln, wie in unvernetzten Proben. Andererseits beeinflusst der Vernetzungsgrad aber die Bestimmung des Vernetzeranteils, wobei stets hö-

here Werte ermittelt werden als der tatsächliche Anteil ist. Somit ist der Einfluss des Vernetzers an dieser Stelle unverkennbar.

Da die Copolymere mittels radikalischer Polymerisation hergestellt wurden, handelt es sich um statische Copolymere. Dadurch scheint sich der Einfluss der Vernetzung bezüglich MMA und nBMA genau auszugleichen. Trotz der Vernetzung können auch unvernetzte Homopolymere für die Kalibrierung verwendet werden und die dabei erzielten Resultate sind zufriedenstellend.

Verwendet man jedoch Feststoffmischungen aus einem unvernetzten PMMA und einem hochvernetzten PEGDMA, so wird deutlich, dass sich die sehr unterschiedlichen Vernetzungsgrade in den Kalibriersubstanzen und den zu untersuchenden Copolymernetzwerken sehr wohl auf die Qualität der Ergebnisse auswirken. Wahrscheinlich ist dies auf unterschiedliche apparente Responsefaktoren für MMA und EGDMA in den Blends und den vernetzten Copolymeren zurückzuführen. Jedoch konnte dies nicht sauber belegt werden, da zur Bestimmung der apparenten Responsefaktoren die exakten ins System eingebrachten Substanzmengen bekannt sein müssen. Während bei löslichen Polymeren eine genaue Dosierung von Substanzmengen kleiner als 0,1 mg gut möglich ist, müssen die vernetzten Copolymere als Feststoffe eingewogen werden. Aufgrund der Messgenauigkeit der zur Verfügung stehenden Waage war der Einwaagefehler zu groß, um die apparenten Responsefaktoren mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln.

3.2.3.2 Bestimmung des Vernetzeranteils mittels Monomermischungen

Blends aus PMMA und PEGDMA waren zur Bestimmung der Vernetzeranteile nicht optimal. Daher wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher mit Mischungen der beiden Monomeren kalibriert wurde. Hierzu wurde wie schon in Abschnitt 3.1.2.1 der Autosampler vom Pyrolyseofen entfernt und manuelle Injektionen vorgenommen, um Fehler durch vorzeitiges selektives Verdampfen der Monomeren in den Tiegel zu umgehen. Die injizierte Monomermenge betrug 50 µg, das Splitverhältnis lag bei 1:400 und die Temperatur des Ofens bei 320°C. Es wurden je drei Injektionen durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt.

In Tabelle 3.29 sind die Ergebnisse der Kalibrierung zusammengefasst. Die Flächenanteile des EGDMA-Peaks wurden gemäß $F_{\text{EGDMA}} / (F_{\text{EGDMA}} + F_{\text{MMA}})$ berechnet. Zur Bestimmung der Vernetzeranteile wurden die in Tabelle 3.27 aufgeführten Daten verwendet. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 3.43 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Messpunkte der vernetzten Copolymeren nun nicht mehr wie bei der Kalibrierung mit Homopolymerblends oberhalb der Kalibrierkurve befinden, sondern leicht unterhalb davon. Insgesamt ist die Übereinstimmung für die Copolymere mit höheren Vernetzeranteilen aber etwas besser als bei der Kalibrierung mit Homopolymerblends. In Tabelle 3.30 sind die resultierenden Vernetzeranteile zusammengefasst. Die Abweichungen sind etwas kleiner als bei der Kalibrierung mit Homopolymerblends, jedoch ist auch diese Methode nicht ganz zufriedenstellend.

Tabelle 3.29: Flächenanteile des EGDMA-Peaks bei Kalibrierung mit Monomermischungen aus MMA und EGDMA.

EGDMA-Anteil in Gew.-%	EGDMA-Flächenanteil (TIC) ± Standardabweichung in %
0	0,0
4,7	2,8 ± 0,5
10,4	10,4 ± 1,6
14,7	14,0 ± 1,8
24,4	24,3 ± 2,3
49,7	55,7 ± 2,8
75,0	78,9 ± 1,4
100	100,0

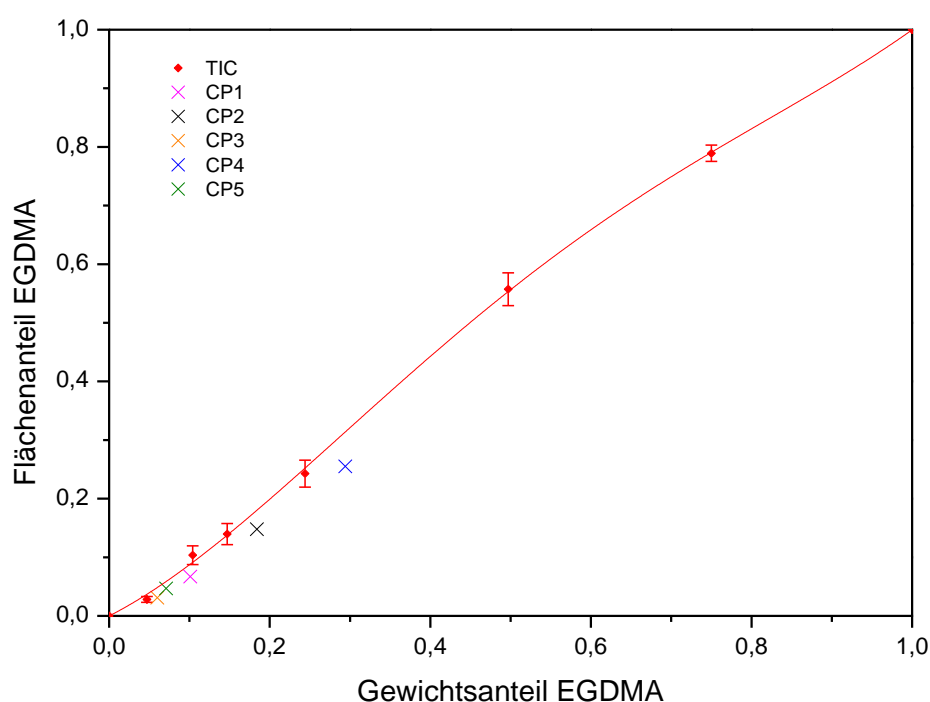


Abbildung 3.43: Auftragung der Flächenanteile des EGDMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von EGDMA in den Monomermischungen. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.30: Ermittelte Gewichtsanteile von EGDMA bezogen auf MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Monomermischungen.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	10,1	18,4	6,0	29,4	7,1
TIC	8,1 ± 1,4	15,4 ± 1,3	4,1 ± 0,9	24,7 ± 2,9	5,7 ± 0,7

Da sich im Vergleich zu der Kalibrierung auf Basis der Blends eine gegensätzliche Abweichung offenbart, können die Beobachtungen sicher auf den Vernetzungsgrad der verwendeten Kalibriersubstanzen zurückgeführt werden. PEGDMA weist von den untersuchten Proben den

höchsten Vernetzungsgrad auf, PMMA hingegen keinerlei Vernetzung. Die Copolymere liegen mit Vernetzeranteilen von bis zu zehn Prozent (Tabelle 3.21) dazwischen und können als mäßig hoch vernetzt angesehen werden. Die Kalibrierung mit Blends führte dazu, dass zu hohe Vernetzeranteile für die Copolymere erhalten wurden, da die Flächenanteile des EGDMA-Peaks in den Blends zu niedrig waren. Bei den Monomermischungen ist hingegen keinerlei Vernetzung vorhanden, sie liegen folglich unterhalb des Vernetzungsgrades der Copolymeren. Dies führt dazu, dass zu geringe Vernetzeranteile für die Copolymere erhalten wurden. Offenbar hängt die Freisetzung von EGDMA mit dem Vernetzungsgrad der Polymeren zusammen. Je höher dieser ist, desto niedriger ist der Anteil von EGDMA, das als Monomer detektiert werden kann. Dies wiederum führte bei der Kalibrierung auf Basis der Homopolymerblends dazu, dass für die Vernetzeranteile in den vergleichsweise niedrig vernetzten Copolymeren zu hohe Werte ermittelt wurden, während bei der zweiten Kalibrierung für die Vernetzeranteile in den nun vergleichsweise höher vernetzten Copolymeren zu tiefe Werte resultierten.

3.2.3.3 Bestimmung des Vernetzeranteils mittels vernetzter Copolymere

Da sowohl die Kalibrierung auf Basis der Homopolymeren als auch auf Basis der Monomeren noch keine befriedigenden Ergebnisse hervorbrachte, um die Vernetzeranteile in den Copolymeren exakt zu bestimmen, und die Vermutung nahe lag, dass dies direkt mit der Vernetzung der Proben zusammenhängt, wurden nun vernetzte Kalibriersubstanzen hergestellt. Hierzu wurden Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen aus MMA und EGDMA analog zu den ternären vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurde mit diesen Proben eine Kalibrierung durchgeführt, wobei Probenmengen zwischen 50 und 100 μg verwendet wurden. Das Splitverhältnis lag bei 1:400 und die Pyrolysetemperatur bei 500°C. In Tabelle 3.31 sind die ermittelten Flächenanteile des EGDMA-Peaks zusammengefasst.

Tabelle 3.31: Flächenanteile des EGDMA-Peaks bei Kalibrierung mit vernetzten Copolymeren aus MMA und EGDMA.

EGDMA-Anteil in Gew.-%	EGDMA-Flächenanteil (TIC) \pm Standardabweichung in %
0	0,0
5,5	$3,3 \pm 0,3$
11,5	$7,6 \pm 0,7$
17,1	$13,2 \pm 1,7$
27,5	$24,6 \pm 1,1$
52,4	$52,9 \pm 0,6$
76,5	$77,6 \pm 0,5$
100	100,0

Für die Bestimmung der Vernetzeranteile der ternären Copolymeren wurden die Daten aus Tabelle 3.27 verwendet. Die Auftragung der Flächenanteile des EGDMA-peaks gegen den Gewichtsanteil von EGDMA in den binären Copolymeren aus MMA und EGDMA ist in Abbildung 3.44 gezeigt. Es ist nun deutlich zu erkennen, dass die Übereinstimmung zwischen der Kalibrierkurve und den für die ternären Copolymere erhaltenen Messwerte erheblich besser ist als bei den Kalibrierungen basierend auf Homopolymeren oder Monomeren. Zur Bestimmung des Vernetzeranteils in Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA eignen sich demnach vernetzte Copolymere deutlich besser als Kalibriersubstanzen als Homopolymer- oder Monomermischungen. In Tabelle 3.32 sind die auf Basis der in Abbildung 3.44 dargestellten Kalibrierkurve ermittelten Ergebnisse wiedergegeben.

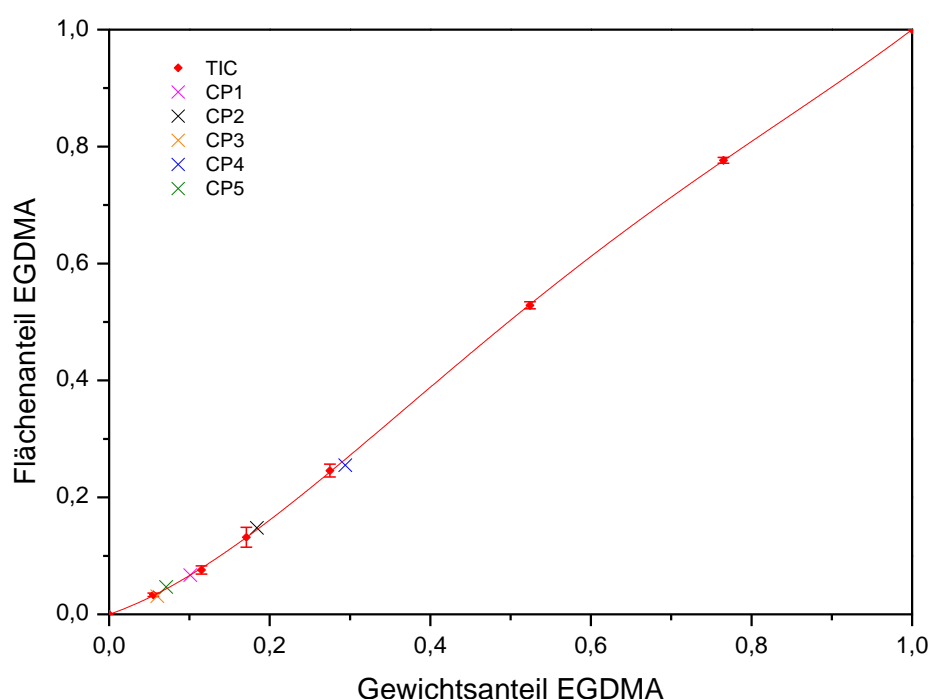


Abbildung 3.44: Auftragung der Flächenanteile des EGDMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von EGDMA in den Copolymeren aus MMA und EGDMA. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.32: Ermittelte Gewichtsanteile von EGDMA bezogen auf MMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Copolymeren aus MMA und EGDMA.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	10,1	18,4	6,0	29,4	7,1
TIC	10,1 ± 1,7	18,8 ± 1,8	5,4 ± 1,2	28,6 ± 3,1	7,5 ± 0,9

Die Übereinstimmung zwischen NMR und Py-GC/MS-Daten ist bei allen Copolymeren gut bis sehr gut, die größte Differenz wurde bei CP4 erhalten, das im Vergleich zu MMA den höch-

ten EGDMA-Anteil aufweist. Letztlich bestätigen diese Ergebnisse somit die These, dass der Vernetzungsgrad eines Copolymeren entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hat. Dies führt zu einer Abhängigkeit der freigesetzten Menge an EGDMA vom Vernetzungsgrad. Daraus resultieren Abweichungen bei der Bestimmung von Flächenanteilen, wenn sich die Vernetzung zwischen Kalibriersubstanzen und den zu untersuchenden Proben unterscheidet. Abbildung 3.45 zeigt einen Vergleich der drei durchgeführten Kalibrierungen. Dieser Vergleich veranschaulicht sehr deutlich, wie sehr sich die Kalibrierkurven unterscheiden, und dass die Messpunkte der vernetzten Copolymeren am nächsten an der Kalibrierkurve liegen, die mit Hilfe von Copolymeren aus MMA und EGDMA erzeugt wurde.

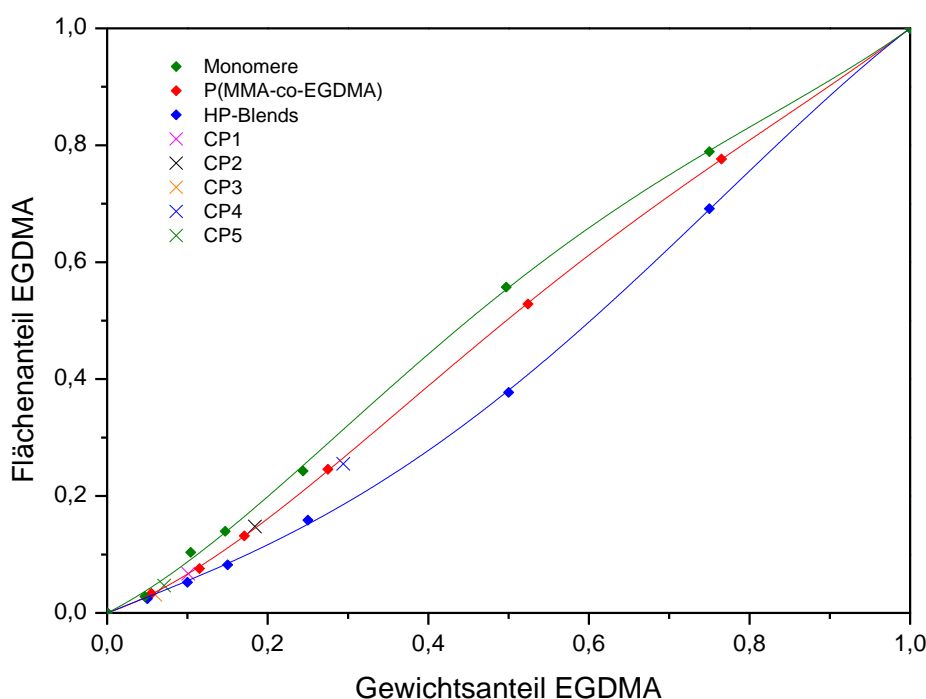


Abbildung 3.45: Vergleich der Auftragungen der Flächenanteile des EGDMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von EGDMA in Monomermischungen (grün), Copolymeren aus MMA und EGDMA (rot) und Homopolymerblends (blau). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Mit Hilfe der ermittelten Verhältnisse der Gewichtsanteile von MMA zu nBMA und von MMA zu EGDMA lassen sich nach Gleichung 3.1 die Zusammensetzungen der vernetzten Copolymeren berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.33 zusammengefasst. Insgesamt zeigt sich bei allen Kalibrierungen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten. Dies liegt daran, dass die relativ geringen Anteile von EGDMA nicht stark ins Gewicht fallen, und es somit insgesamt keinen großen Einfluss hat, wenn dessen Anteil bei der Kalibrierung mit Homopolymerblends oder Monomermischungen nicht korrekt bestimmt wurde. Für den relativen Fehler des Vernetzeranteils ergeben sich dabei jedoch Abweichungen von bis zu vierzig Prozent. Bei der Kalibrierung mit Copolymeren aus MMA und EGDMA werden hingegen die Anteile aller Komponenten korrekt wiedergegeben.

Tabelle 3.33: Vergleich der ermittelten Zusammensetzungen der Copolymeren aus MMA, nBMA und EGDMA.

Probe	NMR	Homopolymer- blends	Monomer- mischungen	P(MMA-co-EGDMA)
CP1	47,1 % MMA	45,8 % MMA	46,9 % MMA	46,4 % MMA
	47,7 % nBMA	47,9 % nBMA	49,0 % nBMA	48,4 % nBMA
	5,2 % EGDMA	6,3 % EGDMA	4,1 % EGDMA	5,2 % EGDMA
CP2	44,3 % MMA	41,5 % MMA	44,0 % MMA	43,1 % MMA
	45,7 % nBMA	45,1 % nBMA	47,9 % nBMA	46,9 % nBMA
	10,0 % EGDMA	13,4 % EGDMA	8,1 % EGDMA	10,0 % EGDMA
CP3	47,2 % MMA	47,0 % MMA	47,4 % MMA	47,1 % MMA
	49,9 % nBMA	50,1 % nBMA	50,6 % nBMA	50,2 % nBMA
	2,9 % EGDMA	2,9 % EGDMA	2,0 % EGDMA	2,7 % EGDMA
CP4	13,9 % MMA	13,5 % MMA	14,0 % MMA	13,9 % MMA
	80,3 % nBMA	78,4 % nBMA	81,4 % nBMA	80,5 % nBMA
	5,8 % EGDMA	8,1 % EGDMA	4,6 % EGDMA	5,6 % EGDMA
CP5	69,9 % MMA	67,4 % MMA	68,9 % MMA	67,9 % MMA
	24,8 % nBMA	26,3 % nBMA	26,9 % nBMA	26,6 % nBMA
	5,3 % EGDMA	6,3 % EGDMA	4,2 % EGDMA	5,5 % EGDMA

Für die Entscheidung darüber, wie die Zusammensetzung derartiger vernetzter Copolymere bestimmt werden soll, müssen letztlich Aufwand und Genauigkeit gegeneinander abgewogen werden. So führt eine Kalibrierung mit Monomermischungen bereits bei relativ geringem Aufwand zu guten Ergebnissen, wobei jedoch systematisch zu niedrige Vernetzeranteile erhalten werden. Vernetzte Kalibriersubstanzen führen zu besseren Ergebnissen, ihre Herstellung ist jedoch deutlich aufwendiger. Neben der Synthese muss erheblicher Aufwand in die NMR-Charakterisierung und Aufbereitung der Proben investiert werden. Dieser Aufwand ist jedoch notwendig, wenn der Vernetzeranteil möglichst exakt ermittelt werden soll. Vor allem in dem Fall, dass häufig ähnliche Proben untersucht werden sollen, lohnt sich die einmalige Herstellung der vernetzten Kalibriersubstanzen.

3.2.4 P(MMA-co-nBMA-co-AMA)

Vernetzte Copolymere aus MMA, nBMA und AMA unterscheiden sich von den Copolymeren des vorangegangenen Abschnittes dadurch, dass der Vernetzer AMA über zwei unterschiedliche reaktive Gruppen verfügt, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren können. Zudem entstehen im Netzwerk unterschiedliche Verknüpfungen (Abbildung 1.3), die Einfluss auf die Pyrolyse haben können. Abbildung 3.46 zeigt die Pyrogramme der fünf vernetzten Copolymeren bei 500°C.

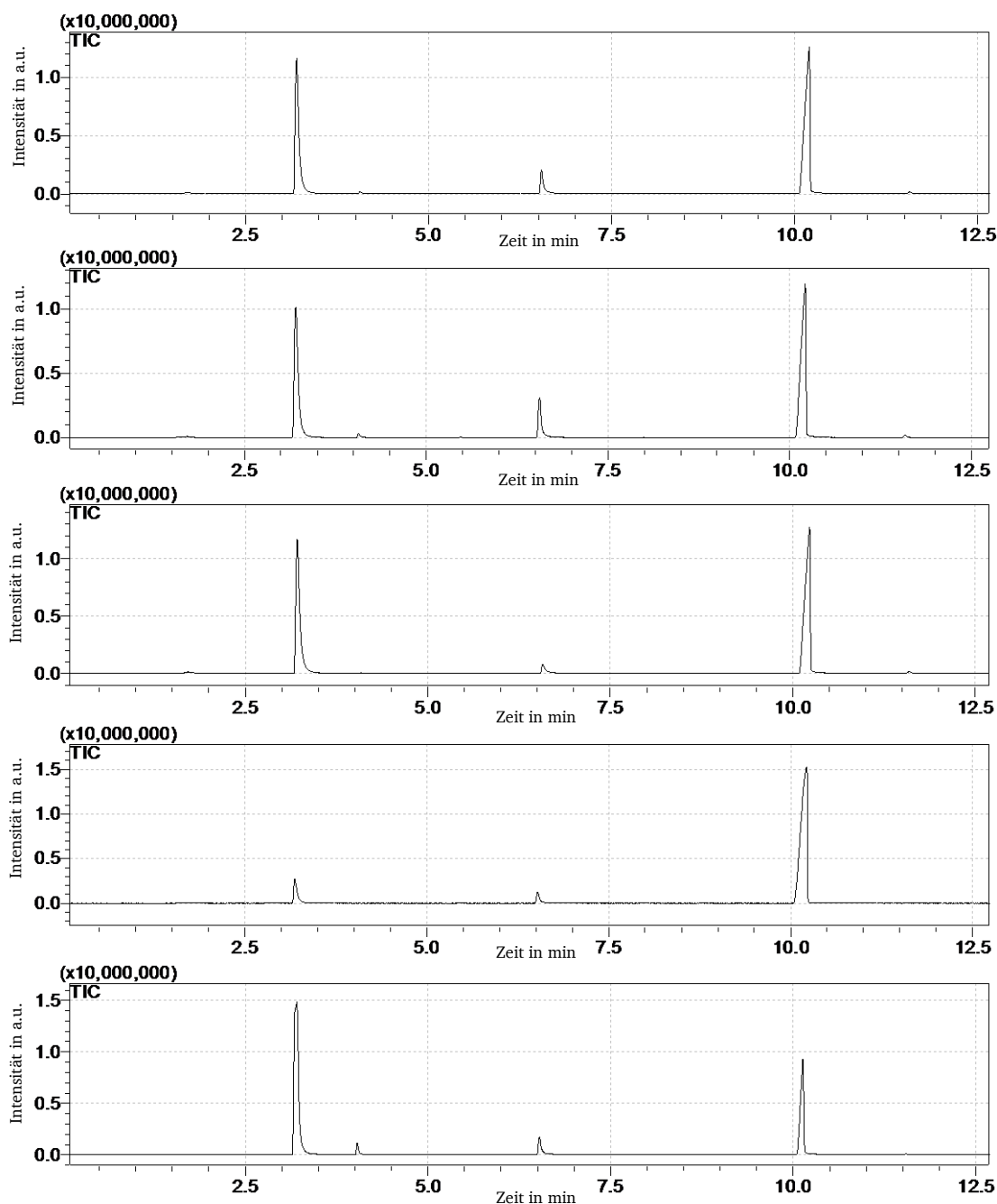


Abbildung 3.46: Pyrogramme (TIC) der vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA, gemessen bei 500°C: CP1 bis CP5 (von oben nach unten), Zusammensetzungen siehe Tabelle 3.21.

Ähnlich wie bei den Copolymeren mit EGDMA als Vernetzer, sind auch hier im Wesentlichen drei Signale zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass es auch in diesem Fall zur weitgehenden Monomerabspaltung durch Depolymerisation kommt. Die Peaks bei 3,2 und 10,1 min können MMA und nBMA zugeordnet werden, das Signal bei 1,7 min Buten. Abbildung 3.47 zeigt das Massenspektrum des Peaks bei 6,5 min, welches vom Allylmethacrylat stammt. Daneben können bei einigen der Copolymeren auch Toluol (4,0 min) und AIBN (11,6 min) identifiziert werden, bei denen es sich um Rückstände aus der Synthese handelt.

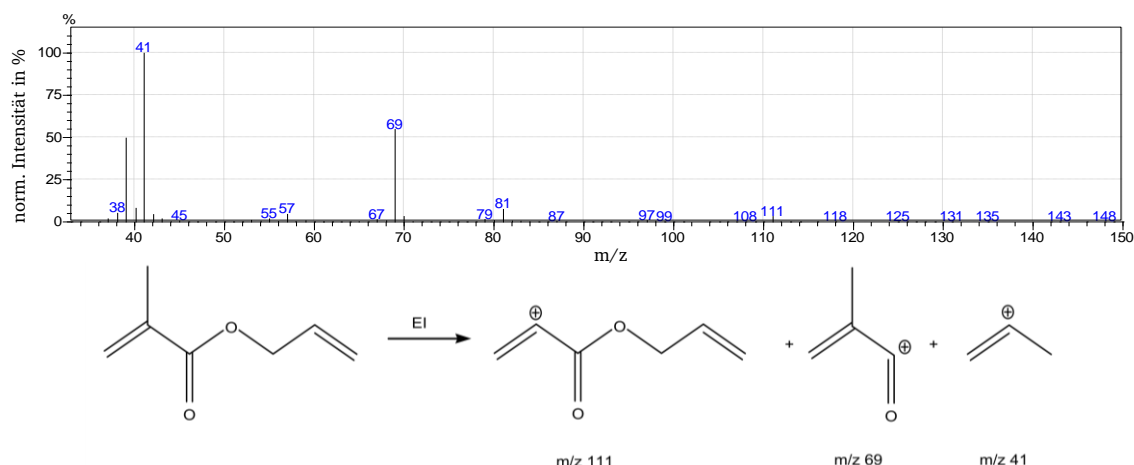


Abbildung 3.47: Massenspektrum des Peaks bei 6,5 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von AMA identifiziert (98 % Übereinstimmung).

Trotz des unterschiedlichen Aufbaus der vernetzten Copolymeren unterscheiden sich die Pyrolysemechanismen qualitativ betrachtet nicht, außer dass natürlich unterschiedliche Vernetzermomere freigesetzt werden. Ob auch bei der Bestimmung der Zusammensetzungen der Copolymeren vergleichbare Ergebnisse erhalten werden, muss jedoch erst geprüft werden.

3.2.4.1 Bestimmung der Anteile von MMA und nBMA

Auch bei diesem Copolymersystem wurde eine zweistufige Kalibrierung angewandt, wobei zunächst das Verhältnis von MMA zu nBMA bestimmt werden sollte, und anschließend das von MMA zu AMA. Damit lassen sich gemäß Gleichung 3.1 die Zusammensetzungen der Copolymeren berechnen. In Tabelle 3.34 sind die auf hundert Prozent normierten Zusammensetzungen gegeben, die sich jeweils nur auf MMA und nBMA bzw. MMA und AMA beziehen.

Die Messungen wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 500°C durchgeführt, das Splitverhältnis lag bei 1:400 und die Probenmengen zwischen 50 und 100 µg, die Bedingungen waren demnach identisch, wie bei den Copolymeren mit EGDMA. In Tabelle 3.35 sind die Flächenanteile des MMA-Peaks bezogen auf nBMA aufgeführt ($F_{MMA} / (F_{MMA} + F_{nBMA})$). Als Kalibrierung wurden die Daten aus dem vorherigen Abschnitt verwendet (Tabelle 3.23), die Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends ist in Abbildung 3.48 zu sehen.

Tabelle 3.34: Zusammensetzungen der vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA bezogen auf die Verhältnisse von MMA und nBMA sowie MMA und AMA.

Probe	Zusammensetzung bezüglich MMA und nBMA in Gew.-%	Zusammensetzung bezüglich MMA und AMA in Gew.-%
CP1	48,6 % MMA 51,4 % nBMA	82,3 % MMA 17,7 % AMA
CP2	49,3 % MMA 50,7 % nBMA	73,6 % MMA 26,4 % AMA
CP3	50,0 % MMA 50,0 % nBMA	90,0 % MMA 10,0 % AMA
CP4	13,3 % MMA 86,7 % nBMA	54,5 % MMA 45,5 % AMA
CP5	71,8 % MMA 28,2 % nBMA	85,0 % MMA 15,0 % AMA

Tabelle 3.35: Flächenanteile des MMA-Peaks bezogen auf nBMA bei Messungen von vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA.

Probe	MMA-Anteil in Gew.-%	MMA-Flächenanteil (TIC) ± Standardabweichung in %
CP1	48,6	43,0 ± 2,5
CP2	49,3	41,1 ± 0,2
CP3	50,0	42,6 ± 0,6
CP4	13,3	9,2 ± 0,2
CP5	71,8	71,3 ± 0,1

Man kann anhand der guten Übereinstimmung von Kalibrierkurve und Messpunkten der Copolymeren ablesen, dass die Bestimmung der Anteile der linearen Komponenten bei diesen Copolymeren ebenso gut funktioniert, wie bei den vorherigen. Somit hat der Austausch des Vernetzers offenbar keinen nennenswerten Einfluss auf den Pyrolysemechanismus der linearen Kettensegmente. In Tabelle 3.36 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. Die maximalen Abweichungen der Ergebnisse aus den Py-GC/MS-Messungen von den Referenzdaten betragen etwa 1,5 Prozent und liegen damit in dem gleichen Bereich, wie bei Copolymeren mit EGDMA. Der Einfluss der unterschiedlichen Vernetzer macht sich nicht bemerkbar. Bei den Proben CP1 bis CP3 wurden die Anteile von MMA und nBMA konstant gehalten und der Vernetzeranteil variiert. Auch in diesem Fall weist das Copolymer mit dem höchsten Vernetzeranteil (CP2) eine etwas größere Abweichung auf. Da bei den mit EGDMA vernetzten Copolymeren die gleiche Beobachtung gemacht wurde, kann dies möglicherweise auf einen systematischen Effekt zurückgeführt werden. Demnach würde zwar nicht die Art des Vernetzers Einfluss auf die Pyrolyse der linearen Kettensegmente haben, wohl aber dessen Häufigkeit.

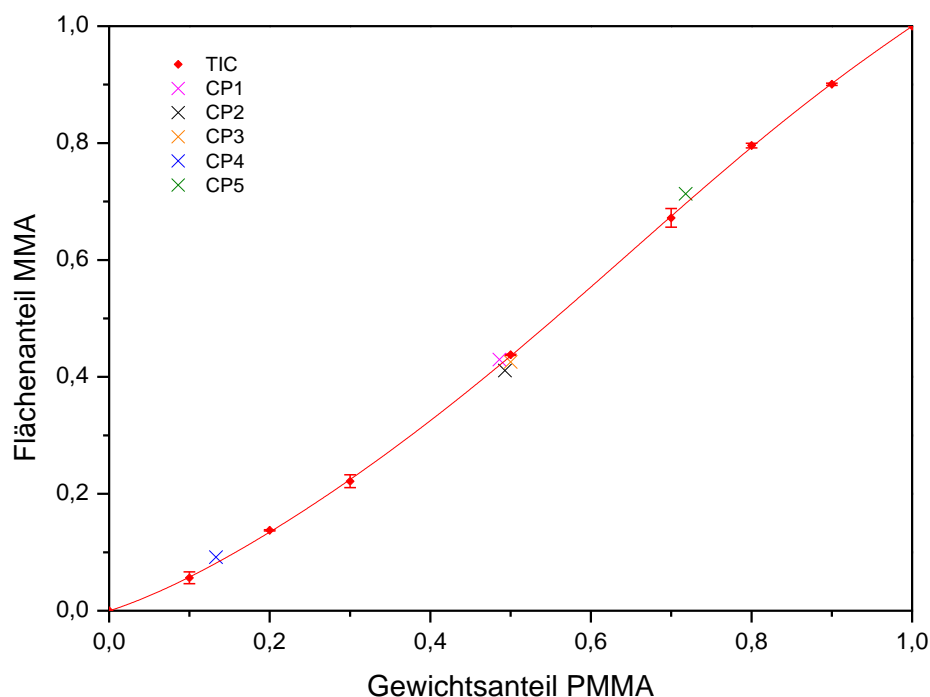


Abbildung 3.48: Auftragung der Flächenanteile des MMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von PMMA in den Homopolymerblends. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Tabelle 3.36: Ermittelte Gewichtsanteile von MMA bezogen auf nBMA in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	48,6	49,3	50,0	13,3	71,8
TIC	49,3 ± 2,3	47,8 ± 0,2	49,1 ± 0,4	14,7 ± 0,2	73,3 ± 0,1

3.2.4.2 Bestimmung der Anteile von MMA und AMA

Zur Bestimmung der Vernetzeranteile in Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA wurden ebenfalls drei verschiedene Kalibrierverfahren angewandt, ein auf Monomermischungen basierendes, ein auf Homopolymerblends basierendes und eines mit vernetzten Copolymeren aus MMA und AMA. Dies erlaubt einen direkten Vergleich zu den Ergebnissen im vorangegangenen Abschnitt.

In Tabelle 3.37 und Tabelle 3.38 sind die Ergebnisse der drei Kalibrierungen sowie die AMA-Flächenanteile, die bei den Messungen der vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA erhalten wurden, zusammengefasst ($F_{AMA} / (F_{AMA} + F_{MMA})$). Anhand der ermittelten Flächenanteile, kann man bereits erkennen, dass sich die Kalibrierkurven deutlich unterscheiden. Dabei weisen die Flächenanteile des AMA-Peaks in den Monomermischungen stets die höchsten Werte auf, während es bei den Homopolymerblends die niedrigsten sind.

Dies ist vollständig analog zu den Ergebnissen an den mit EGDMA vernetzten Proben des vorherigen Abschnittes. Beispielsweise beträgt bei einem AMA-Gewichtsanteil von etwa vierzig Prozent dessen Flächenanteil in Monomermischungen 43 Prozent, während es bei den Homopolymerblends nur etwa 18 Prozent sind. Der Einfluss des Vernetzungsgrades wird somit ebenso wie bei EGDMA sehr deutlich und wird dazu führen, dass nicht alle Kalibriermethoden gleich gut für die Bestimmung der Zusammensetzung geeignet sind.

Tabelle 3.37: Flächenanteile des AMA-Peaks bei Kalibrierung mit Homopolymerblends, vernetzten Copolymeren aus MMA und AMA sowie Monomermischungen aus MMA und AMA.

Homopolymerblends		Vernetzte Copolymere		Monomermischungen	
PAMA-Anteil in Gew.-%	AMA-Flächenanteil (TIC) in %	AMA-Anteil in Gew.-%	AMA-Flächenanteil (TIC) in %	AMA-Anteil in Gew.-%	AMA-Flächenanteil (TIC) in %
0	0,0	0	0,0	0	0,0
10,0	2,2 ± 0,3	12,0	5,1 ± 0,9	10,1	11,4 ± 0,6
20,0	5,9 ± 0,2	22,2	12,1 ± 1,3	19,9	21,8 ± 1,9
30,0	11,9 ± 0,7	33,0	21,0 ± 0,6	29,7	32,7 ± 0,7
40,0	18,1 ± 1,0	41,1	30,7 ± 0,4	39,0	43,0 ± 1,6
50,0	26,7 ± 2,1	50,8	41,1 ± 0,9	49,8	53,9 ± 0,2
75,0	55,3 ± 1,1	75,2	70,3 ± 0,1	75,0	79,2 ± 1,4
100	100,0	100	100,0	100	100,0

Tabelle 3.38: Flächenanteile des AMA-Peaks bezogen auf MMA bei Messungen von vernetzten Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA.

Probe	AMA-Anteil in Gew.-%	AMA-Flächenanteil (TIC) ± Standardabweichung in %
CP1	17,7	10,2 ± 0,4
CP2	26,4	17,2 ± 0,4
CP3	10,0	4,8 ± 0,4
CP4	45,5	33,9 ± 0,1
CP5	15,0	7,0 ± 0,7

In Abbildung 3.49 sind die drei Kalibrierkurven sowie die Ergebnisse, die für die Copolymere erhalten wurden, dargestellt. Es fällt unmittelbar auf, dass die Übereinstimmung erneut bei der Kalibrierung auf Basis vernetzter Copolymere am besten ist, was eine Parallele zum vorherigen Abschnitt darstellt.

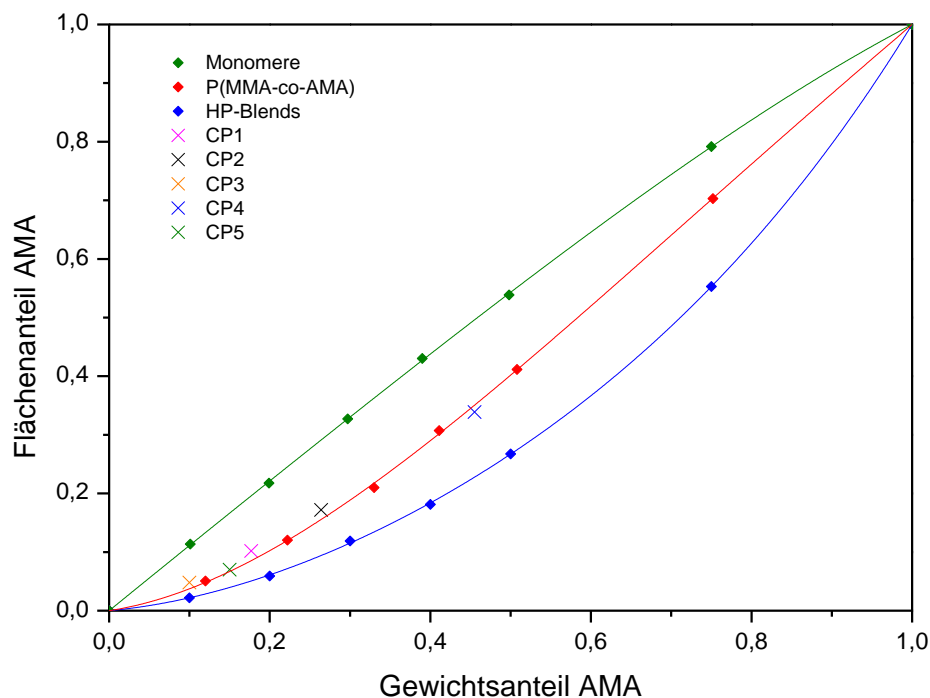


Abbildung 3.49: Auftragungen der Flächenanteile des AMA-Peaks (TIC) gegen den Gewichtsanteil von AMA in Monomermischungen (grün), Copolymeren aus MMA und AMA (rot) und Homopolymerblends (blau). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün).

Allerdings scheinen sich die Kalibrierkurven von Monomermischungen und Homopolymerblends deutlicher zu unterscheiden als im Falle der mit EGDMA vernetzten Copolymere, was somit für diese Kalibrierungen zu größeren Abweichungen der ermittelten Zusammensetzungen von den Referenzdaten führen sollte.

Ein möglicher Grund hierfür kann in der asymmetrischen Struktur des verwendeten Vernetzers liegen. Da Allylmethacrylat im Gegensatz zu EGDMA nur eine Methacrylatgruppe enthält und die Vernetzung auch über die Allylgruppe stattfindet, sinkt die Wahrscheinlichkeit der Freisetzung des Monomeren über den für Methacrylatstrukturen typischen Depolymerisationsmechanismus. Dabei kommt zum Tragen, dass zur Freisetzung der Allylstruktur durch Depolymerisation ein sekundäres Radikal als Zwischenstufe entstehen muss. Kommt es stattdessen jedoch zu einem H-Shift, wird kein Allylmethacrylat-Monomer gebildet. Je höher der Vernetzeranteil des Copolymeren ist, desto höher ist offenbar der Anteil der AMA-Einheiten, die nicht als Monomer detektiert werden. Dies entspricht auch den Beobachtungen bei Copolymeren aus MMA und nBA, bei denen ein hoher MMA-Anteil dazu beigetragen hat, dass aus den nBA-Einheiten bevorzugt das Monomer freigesetzt wurde.

Gegenüber dem EGDMA mit seinen zwei Methacrylatgruppen, wirkt sich der Grad der Vernetzung bei AMA also noch etwas stärker aus. Dem entgegenwirken könnte jedoch die Tatsache, dass AMA bei der Polymerisation bevorzugt mit der Methacrylatgruppe reagiert,⁴⁷ was dazu führen kann, dass ein nicht unerheblicher Anteil der Allylgruppen nicht in das Netzwerk eingebaut wird, sondern im Copolymernetzwerk noch intakt vorliegt. Bei gleichem molaren An-

teil an Vernetzer wäre somit die Netzwerkdicke bei Verwendung von AMA niedriger als bei EGDMA. Wenn die Allylgruppe im Netzwerk intakt vorliegt, wird das AMA-Monomer über Depolymerisation gebildet, wie es etwa auch bei MMA der Fall ist.

Tabelle 3.39 fasst die Ergebnisse, die sich bei den drei Kalibriermethoden für die Anteile von AMA ergeben, zusammen. Hierbei wird deutlich, dass sowohl die Kalibrierung mit Homopolymerblends als auch die mit Monomermischungen zu erheblichen Abweichungen von den Referenzdaten führen. Die Abweichungen sind mit bis zu 15 Prozent auch wesentlich größer als es bei EGDMA der Fall war. Die mittleren Abweichungen liegen jeweils bei etwa zehn Prozent.

Tabelle 3.39: Ermittelte Gewichtsanteile von AMA bezogen auf MMA in Prozent, bei Kalibrierungen mit Homopolymerblends, Copolymeren aus MMA und AMA sowie Monomermischungen.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
NMR	17,7	26,4	10,0	45,5	15,0
HP-Blends	28,0 ± 0,4	38,3 ± 0,7	17,0 ± 1,0	57,3 ± 0,1	22,0 ± 1,4
P(MMA-co-AMA)	20,1 ± 0,4	28,2 ± 0,5	12,0 ± 0,6	44,5 ± 0,1	15,5 ± 1,1
Monomere	9,3 ± 0,3	15,5 ± 0,4	4,3 ± 0,4	30,8 ± 0,1	6,5 ± 0,5

Die Kalibrierung mit vernetzten Copolymeren aus MMA und AMA bietet hingegen mit Abweichungen von nur bis zu 2,5 % vom Referenzwert die beste Möglichkeit zur Bestimmung der Vernetzeranteile. Damit bestätigt sich die Überlegenheit der Kalibrierung unter Verwendung vernetzter Copolymere, wobei die Ergebnisse an den mit AMA vernetzten Proben noch stärker für dieses Kalibrierverfahren sprechen als die an den mit EGDMA vernetzten Proben.

In Tabelle 3.40 sind die ermittelten Gesamtzusammensetzungen aufgeführt, die mit Hilfe von Gleichung 3.1 berechnet wurden. Die Werte weichen bei Homopolymerblends und Monomermischungen um bis zu etwa sieben Prozent ab, bei der Kalibrierung mit vernetzten Copolymeren liegen die Abweichungen bei maximal 1,7 %. Der Unterschied zwischen den Kalibrierungen wird demnach nicht nur bei der Bestimmung der Vernetzeranteile, sondern auch den Gesamtzusammensetzungen deutlich. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden, die bei den mit EGDMA vernetzten Proben gemacht wurden. Dort ergaben sich zwar ebenfalls Abweichungen in den Vernetzeranteilen, die sich jedoch kaum in den Gesamtzusammensetzungen der Proben niederschlugen. Dies liegt daran, dass die Abweichungen des Vernetzeranteils zu den Referenzdaten in mit AMA vernetzten Copolymeren deutlich größer sind als in den mit EGDMA vernetzten Copolymeren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse bei vernetzten Copolymeren mit EGDMA und AMA qualitativ übereinstimmen. Bei beiden Systemen wurde festgestellt, dass der Vernetzungsgrad erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der Py-GC/MS-Messungen hat und dass vernetzte Copolymere aus MMA und dem jeweiligen Vernetzermomeren ge-

eignete Kalibriersubstanzen darstellen. Im Gegensatz dazu ist die Verwendung von Kalibrier-mischungen aus Monomeren oder Homopolymeren hierfür nur wenig geeignet, da dabei deutlich zu niedrige bzw. zu hohe Vernetzeranteile erhalten werden.

Tabelle 3.40: Ermittelte Zusammensetzungen der Copolymeren aus MMA, nBMA und AMA.

Probe	NMR	Homopolymer-blends	P(MMA-co-AMA)	Monomer-mischungen
CP1	44,0 % MMA	41,4 % MMA	43,9 % MMA	46,9 % MMA
	46,5 % nBMA	42,5 % nBMA	45,1 % nBMA	48,3 % nBMA
	9,5 % AMA	16,1 % AMA	11,0 % AMA	4,8 % AMA
CP2	41,9 % MMA	36,9 % MMA	40,2 % MMA	43,9 % MMA
	43,0 % nBMA	40,2 % nBMA	44,0 % nBMA	48,0 % nBMA
	15,1 % AMA	22,9 % AMA	15,8 % AMA	8,1 % AMA
CP3	47,4 % MMA	44,6 % MMA	46,0 % MMA	48,0 % MMA
	47,4 % nBMA	46,3 % nBMA	47,7 % nBMA	49,8 % nBMA
	5,2 % AMA	9,1 % AMA	6,3 % AMA	2,2 % AMA
CP4	12,0 % MMA	12,3 % MMA	13,2 % MMA	13,8 % MMA
	78,0 % nBMA	71,2 % nBMA	76,3 % nBMA	80,1 % nBMA
	10,0 % AMA	16,5 % AMA	10,5 % AMA	6,1 % AMA
CP5	63,7 % MMA	60,8 % MMA	64,6 % MMA	69,8 % MMA
	25,0 % nBMA	22,1 % nBMA	23,5 % nBMA	25,4 % nBMA
	11,3 % AMA	17,1 % AMA	11,9 % AMA	4,8 % AMA

Der strukturelle Unterschied zwischen den beiden betrachteten Vernetzern äußert sich im Ausmaß der Abweichungen bei Verwendung der auf Monomeren oder Homopolymeren basierenden Kalibrierkurven. Bei EGDMA, welches über zwei Methacrylatgruppen verfügt, die aus dem vernetzten Polymeren durch Depolymerisation zurück gebildet werden können, ist die Auswirkung der Vernetzung nicht ganz so groß ist, wie bei Allylmethacrylat, welches über zwei chemisch unterschiedliche reaktive Gruppen verfügt. Die Rückbildung der Allylgruppe während der Pyrolyse ist vermutlich aufgrund der notwendigen Zwischenstufe eines sekundären Radikals gegenüber der Rückbildung der Methacrylatgruppe benachteiligt. Dies führt wiederum dazu, dass ein größerer Anteil der im Netzwerk enthaltenen Allylgruppen nicht in Form des Monomeren freigesetzt wird, was sich besonders bei Copolymeren mit höherem Vernetzeranteil auf die ermittelte Gesamtzusammensetzung auswirkt.

3.3 Vernetzte Phenol-Melaminharze

Bisher wurden ausschließlich Polymere auf Acrylat- und Methacrylatbasis verwendet. Im Folgenden ist die Bestimmung der Zusammensetzung vernetzter Phenol-Melaminharze Ziel der Untersuchungen. Es wurden von der Firma Cytec Industries Inc. ein Phenolformaldehydharz (Phenodur® PR 722/53BG/B) und ein methoxymethyliertes Melaminharz (Cymel® 327) zur Verfügung gestellt.

Bei beiden handelt es sich um Harze, die in Lösung vorliegen. Deshalb wurden zunächst die exakten Lösungsmittelanteile der Harzlösungen ermittelt, was mittels NMR-Spektroskopie erfolgte. Beide Harze wurden zudem hinsichtlich ihres thermischen Aushärte- und Abbauverhaltens charakterisiert, um die Zusammensetzungen vernetzter Copolymere berechnen zu können. Hierfür wurden TGA-Messungen durchgeführt. Anschließend wurden Copolymere für die Methodenentwicklung mittels Py-GC/MS hergestellt.

3.3.1 Charakterisierung der Proben

3.3.1.1 Phenolharz

Bezüglich der Zusammensetzung des zur Verfügung gestellten Phenolharzes werden im Datenblatt folgende Angaben gemacht: Phenol <2 %, o-Kresol <1,5 %, Formaldehyd <1 %, 2-Butoxyethanol ~32 % und Butanol ~10 %. Der nichtflüchtige Anteil nach DIN EN ISO 3251 (60 min bei 125°C) wird mit 51,4 % angegeben.

Im Hinblick auf die Berechnung der Zusammensetzung von gemischten Harzen mussten die Lösungsmittelanteile in den Ausgangsharzen möglichst genau ermittelt werden. Hierfür wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie unter Anwendung von Benzoesäure als internem Standard eingesetzt. Als Lösungsmittel für die NMR-Untersuchungen diente THF-d₈.

In Abbildung 3.50 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Phenolharzes gezeigt. Darin sind einerseits die Signale der beiden Lösungsmittel Butanol und 2-Butoxyethanol bei 0,95 ppm, 1,5 ppm und 3,5 ppm zu sehen und andererseits die Signale der Benzoesäure bei 7,45 ppm, 7,55 ppm und 8,05 ppm. Die weiteren Signale können THF und dem Phenolharz zugeordnet werden.

Da die Resonanzen der beiden Lösungsmittel bei ähnlichen Verschiebungen liegen und nicht sauber getrennt integriert werden können, wurde mit Hilfe der Signale bei 0,95 ppm und bei 3,5 ppm zunächst das Verhältnis der beiden Lösungsmittel berechnet (für das Integral des Signals bei 3,5 ppm ergibt sich ein Wert von 4,85: eines der Signale wird teilweise vom THF-Signal überlagert, weshalb nur die Hälfte des Signals integriert wurde (0,83) und somit die andere Hälfte hinzuaddiert werden muss). Dabei ergab sich eine Zusammensetzung von 19,6 Gew.-% Butanol und 80,4 Gew.-% 2-Butoxyethanol. Anschließend konnte mit Hilfe des internen Standards die Gesamtmenge an Lösungsmittel sowie dessen Anteil an der Phenolharzlösung quantifiziert werden. Der so berechnete Lösungsmittelgehalt beträgt 50,9 Gew.-%. Der Anteil der nichtflüchtigen Komponenten liegt somit bei 49,1 Gew.-%. Dieser Wert ist geringfügig niedriger als die Angabe im Datenblatt.

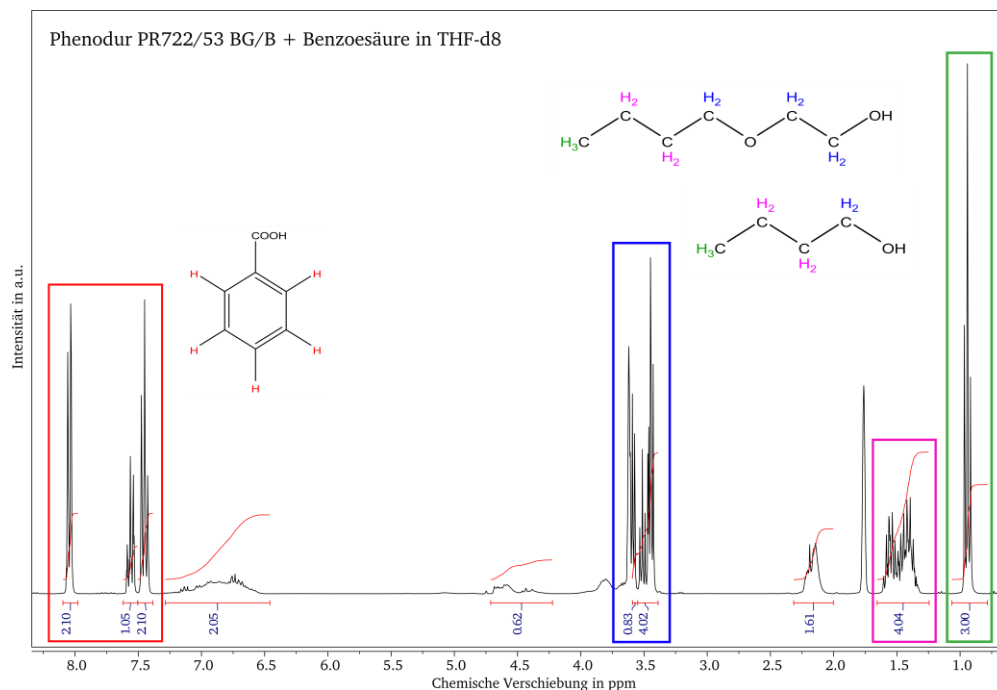


Abbildung 3.50: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von Phenodur PR722/53 BG/B mit internem Standard Benzoesäure. $\delta=0,95$ ppm (3 H von Butanol, 3 H von 2-Butoxyethanol); $\delta=1,5$ ppm (4 H von Butanol, 4 H von 2-Butoxyethanol); $\delta=1,75$ ppm (2 H von THF); $\delta=2,15$ ppm (Phenolharz); $\delta=3,5$ ppm (2 H von Butanol, 6 H von 2-Butoxyethanol, 2 H von THF); $\delta=4,6$ ppm (Phenolharz); $\delta=6,9$ ppm (Phenolharz); $\delta=7,4$ ppm bis $\delta=8,1$ ppm (5 H von Benzoesäure).

Zur weiteren Untersuchung der Harze wurden SEC-Messungen mit einem Säulensatz für niedermolekulare Proben und THF als Eluenten durchgeführt. Die Auswertung erfolgte gegen eine Kalibrierung mit niedermolekularen Polystyrolstandards. Die Untersuchungen sollten Informationen über die Polymerisationsgrade der Ausgangsharze geben. Die Molmassenverteilung des Phenolharzes ist in Abbildung 3.51 dargestellt. Man erkennt im niedermolekularen Bereich eine gute Trennung in einzelne Oligomere, während im hochmolekularen Bereich keine Trennung in einzelne Oligomere erzielt wird. Die hochmolekularen Bestandteile der Probe befinden sich teilweise außerhalb des Trennbereichs des eingesetzten Säulensatzes.

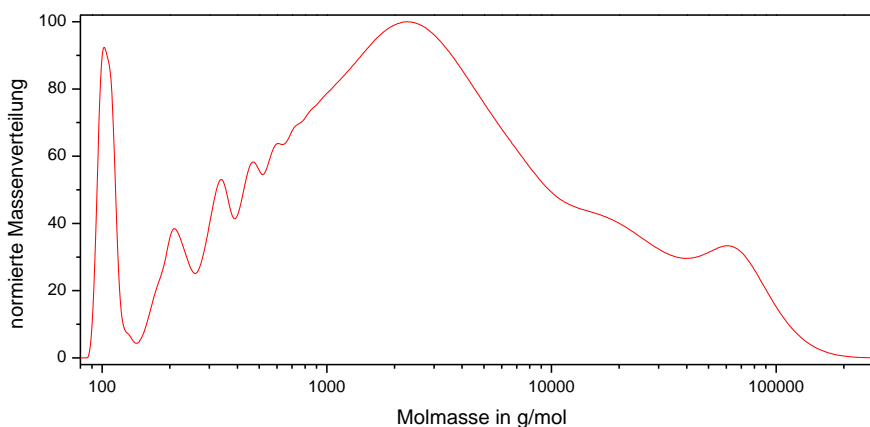


Abbildung 3.51: Molmassenverteilung des Phenolharzes.

Die polystyroläquivalente Molmasse des ersten Peaks liegt bei etwa 100 g/mol. Hierbei könnte es sich um Phenol und Methylolphenole handeln. Die Molmassen der weiteren Peaks liegen zwischen 200 g/mol und 600 g/mol. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um niedermolekulare Oligomere, die aus zwei bis fünf Phenoleinheiten aufgebaut sind. Diese sind über Methylenbrücken verknüpft und können weitere Methylolgruppen enthalten. Es wurden Molmassen bis etwa 100000 g/mol detektiert, dabei handelt es sich folglich um polymere Strukturen mit etwa 2000 Phenoleinheiten, die aber offensichtlich noch löslich sind. Das lässt darauf schließen, dass sie unvernetzt sind.

Anschließend wurde das Harz bei 180°C im Vakuum ausgehärtet, wodurch das vernetzte Homopolymer erhalten wurde. An diesem und dem Ausgangsmaterial wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Diese sollten Informationen darüber geben, wie hoch die Gewichtsverluste aufgrund des Aushärteprozesses sind und bei welchen Temperaturen schließlich der Abbau der gehärteten Harze stattfindet. Zusätzlich sollte auch ermittelt werden, wie hoch der Anteil der Rußbildung ist, da dieser Einfluss auf die Ergebnisse der Py-GC/MS-Messungen haben kann.

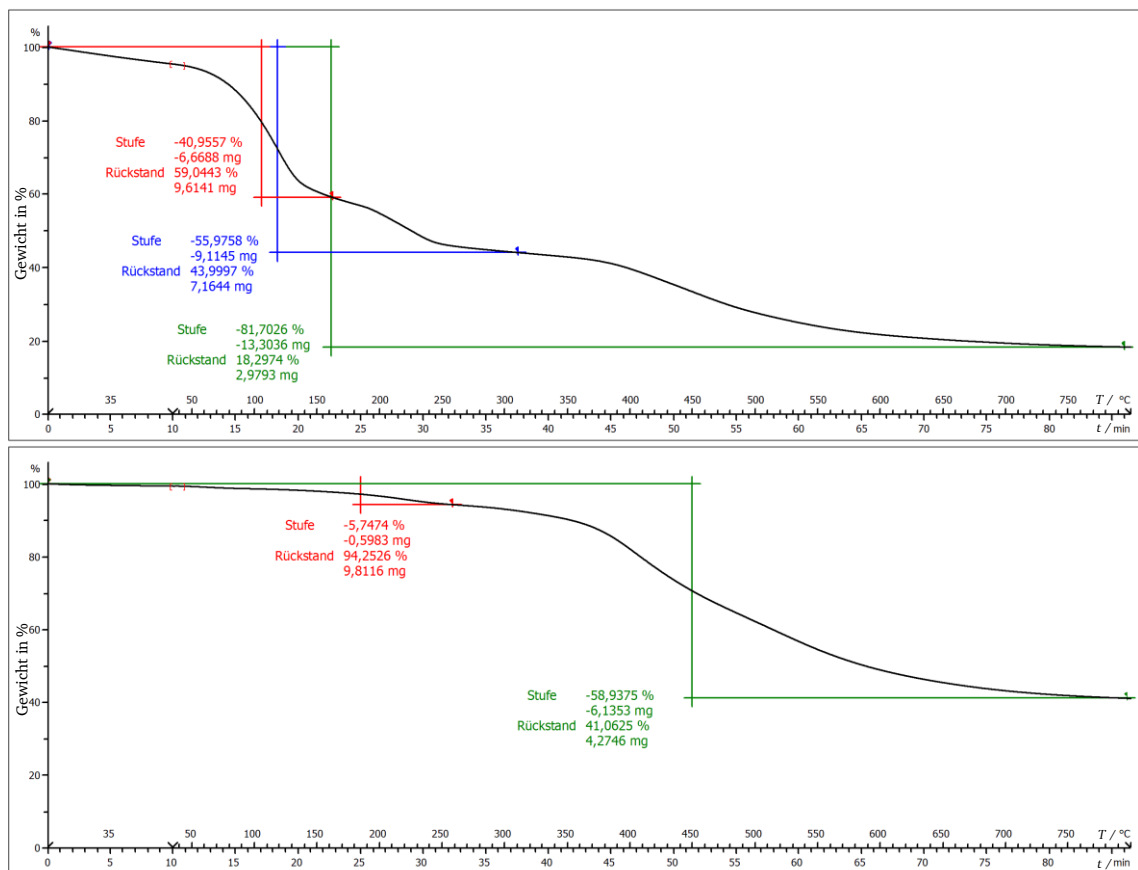


Abbildung 3.52: TGA-Kurven des ungehärteten (oben) und des ausgehärteten (unten) Phenolharzes.

Abbildung 3.52 zeigt die TGA-Kurven des Phenolharzes. In der oberen Kurve, die für das nicht ausgehärtete Ausgangsharz erhalten wurde, kann man drei Stufen erkennen. Zunächst verdampfen die flüchtigen Komponenten (rot) und anschließend findet der Aushärteprozess statt (blau), der unter Abspaltung von Wasser erfolgt. Die beiden Prozesse gehen fließend ineinander über. Die Aushärtung findet demnach bereits statt, während das Lösungsmittel noch nicht vollständig verdampft ist. Deshalb lässt sich hier keine klare Grenze ziehen.

Nach dem vollständigen Aushärten bei etwa 310°C verbleibt ein Anteil von etwa 44,0 Gew.-% im Tiegel. Dies entspricht 89,6 Gew.-% des Feststoffgehaltes vor der Härtung. Dieser Wert ist notwendig, um die Zusammensetzung von Homopolymerblends korrekt berechnen zu können (s. Abschnitt 3.3.3). Bis zu einer Temperatur von 800°C reduziert sich der Rückstand aufgrund des Abbaus der Netzwerkstruktur (grün) auf 18,3 Gew.-%. Ab dem Zeitpunkt der vollständigen Aushärtung gehen demnach nochmals 58,4 Gew.-% verloren. Bei dem verbleibenden Rest handelt es sich um Ruß. Dieser wird bei Py-GC/MS-Messungen unter inerten Bedingungen nicht erfasst.

Die TGA-Kurve des ausgehärteten Phenolharzes ist im unteren Teil dargestellt. Insgesamt wurde ein Gewichtsverlust von 58,9 % gemessen, was in etwa dem Gewichtsverlust bei der Messung des ungehärteten Harzes entspricht, nachdem die Aushärtung stattgefunden hat. Trotz der Tatsache, dass der Aushärteprozess unter verschiedenen Rahmenbedingungen von statten ging und unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen war, zeigt sich an dieser Stelle eine sehr gute Übereinstimmung.

Bei 200°C ist eine Stufe von etwa 5,7 Gew.-% zu erkennen. Dabei kann es sich um Restlösungsmittel handeln, das verdampft, oder ein Nachhärten, durch welches weitere Abspaltprodukte freigesetzt werden. Im Hinblick auf die Berechnung der Zusammensetzungen von Homopolymerblends und die Ermittlung der Responsefaktoren sollte dies ebenfalls berücksichtigt werden.

Anschließend wurden Py-GC/MS-Messungen des Ausgangsharzes und der ausgehärteten Probe bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen durchgeführt. Als geeignet erwies sich dabei ein Bereich von 500°C bis 700°C. Einerseits beobachtet man hierbei die höchsten Peakintensitäten und andererseits werden bei diesen Temperaturen aromatische Pyrolyseprodukte freigesetzt. Bei noch höheren Temperaturen findet hingegen eine Pyrolyse zu nicht mehr zuordenbaren kleinen Fragmenten statt. Zudem sind die Flächenanteile der verschiedenen Pyrolyseprodukte in diesem Temperaturbereich stabil. In Abbildung 3.53 sind die Pyrogramme dargestellt, die bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C erhalten wurden.

Im Wesentlichen sind in beiden Pyrogrammen die gleichen Signale zu sehen, sie unterscheiden sich allerdings in den relativen Intensitäten. Die Signale mit den höchsten Intensitäten wurden bei Retentionszeiten bis etwa zehn Minuten registriert. In Abbildung 3.54 bis Abbildung 3.67 sind die Massenspektren sowie mögliche Strukturen dieser Pyrolyseprodukte dargestellt.

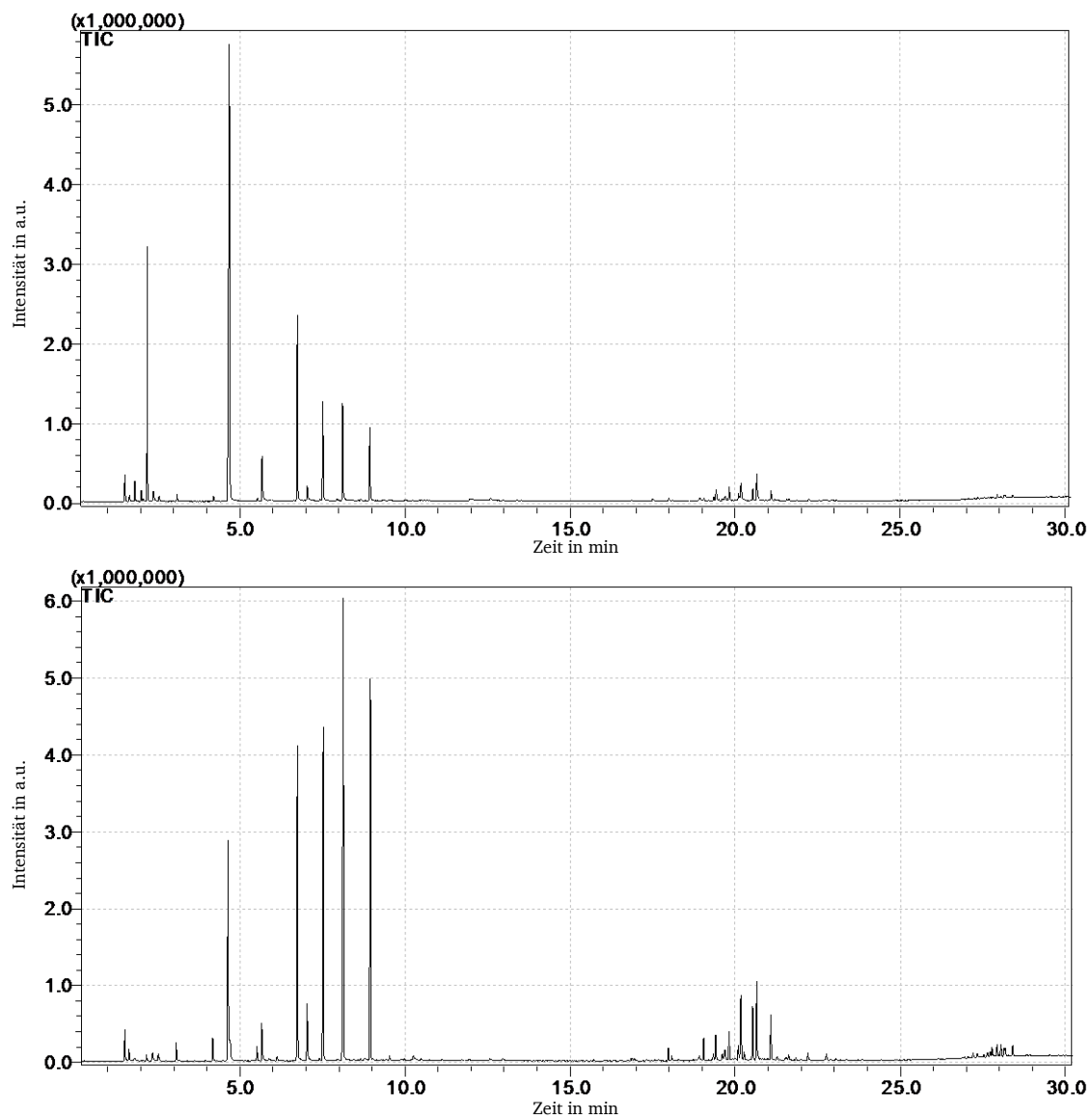


Abbildung 3.53: Pyrogramme (TIC) des ungehärteten (oben) und des ausgehärteten (unten) Phenolharzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C.

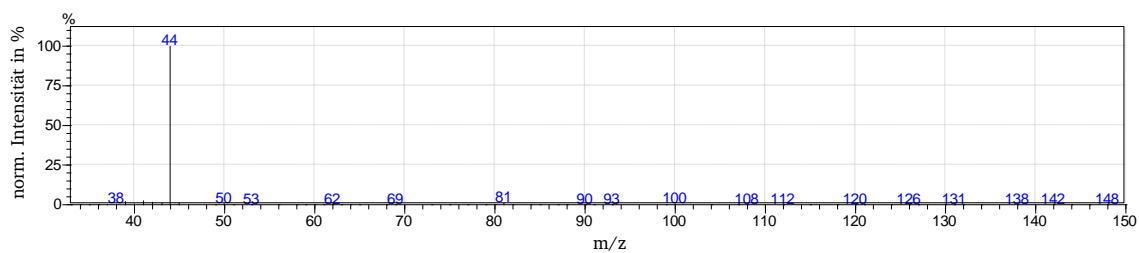


Abbildung 3.54: Massenspektrum des Peaks bei 1,5 min. Es wird als Spektrum von CO_2 identifiziert (93 % Übereinstimmung).

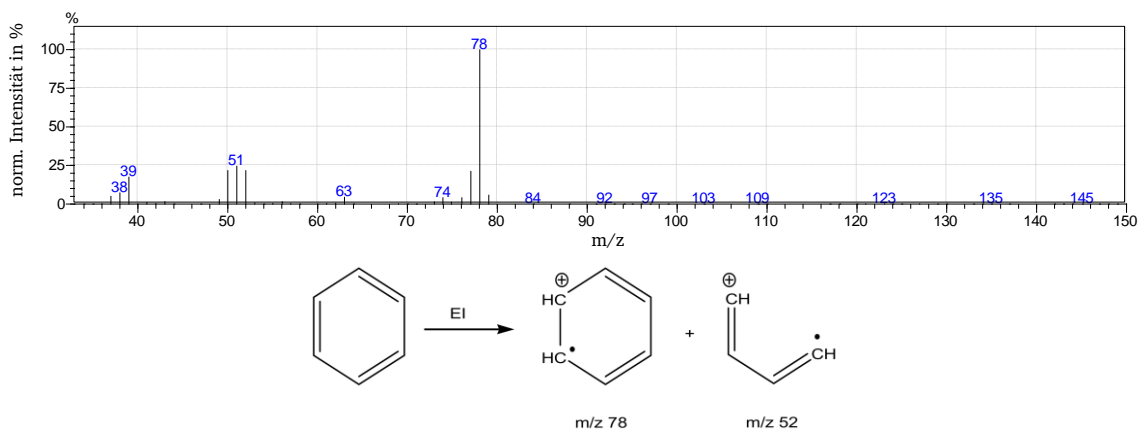


Abbildung 3.55: Massenspektrum des Peaks bei 2,35 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Benzol identifiziert (95 % Übereinstimmung).

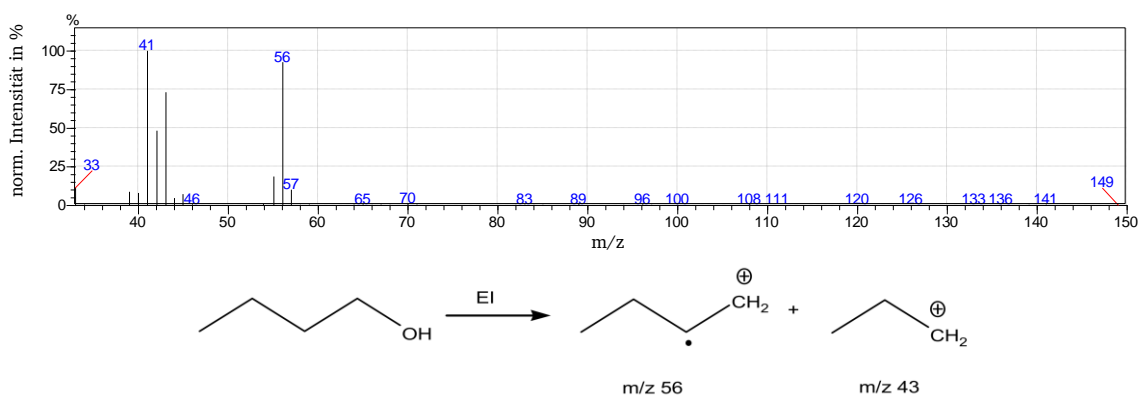


Abbildung 3.56: Massenspektrum des Peaks bei 2,4 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Butanol identifiziert (95 % Übereinstimmung).

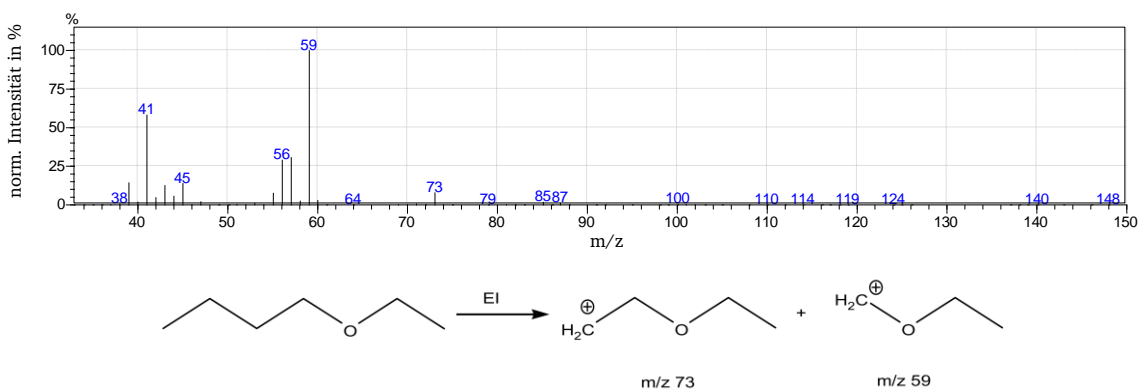


Abbildung 3.57: Massenspektrum des Peaks bei 2,5 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 1-Ethoxybutan identifiziert (95 % Übereinstimmung).

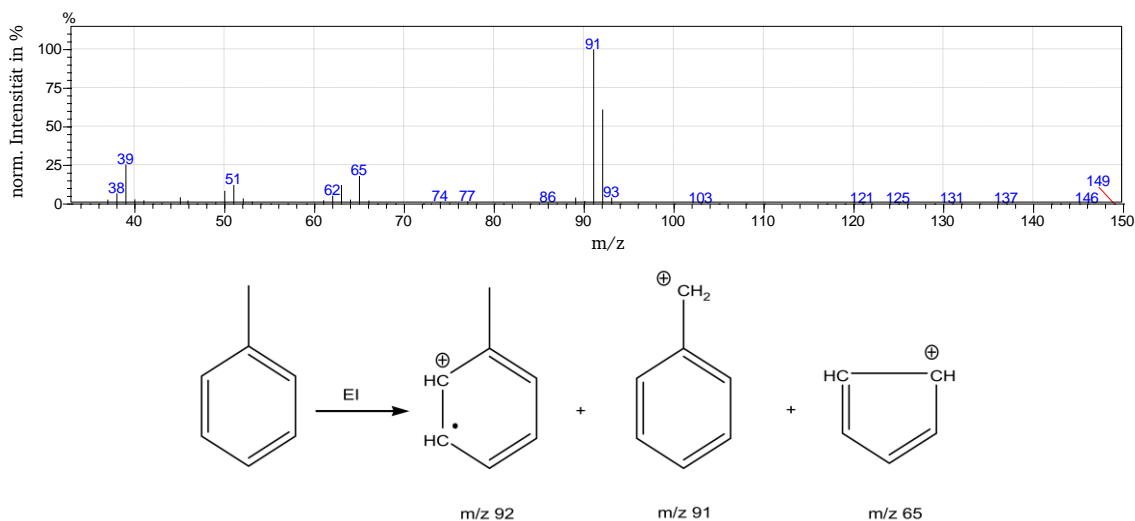


Abbildung 3.58: Massenspektrum des Peaks bei 3,1 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Toluol identifiziert (97 % Übereinstimmung).

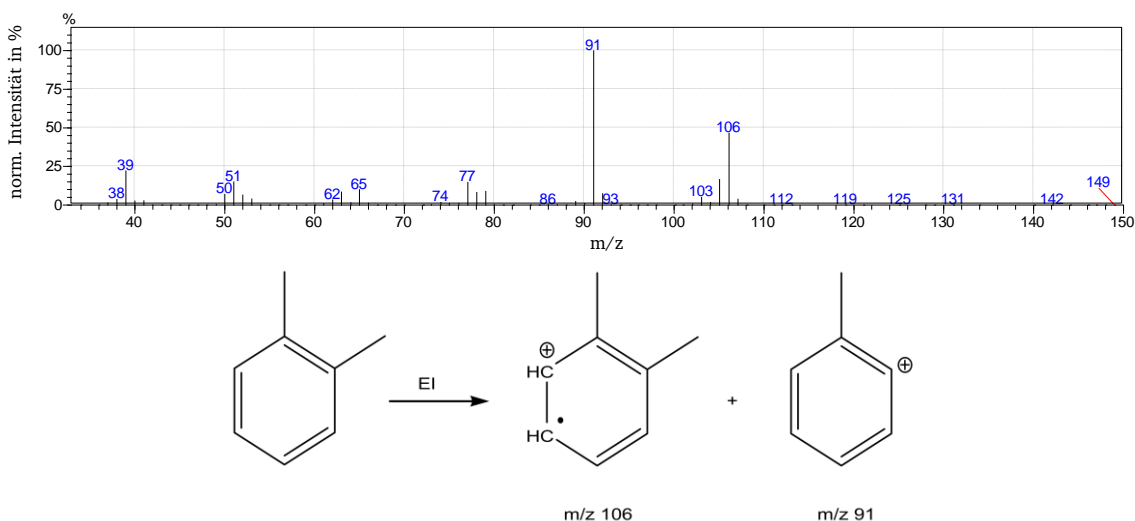


Abbildung 3.59: Massenspektrum des Peaks bei 4,2 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von o-Xylol identifiziert (97 % Übereinstimmung).

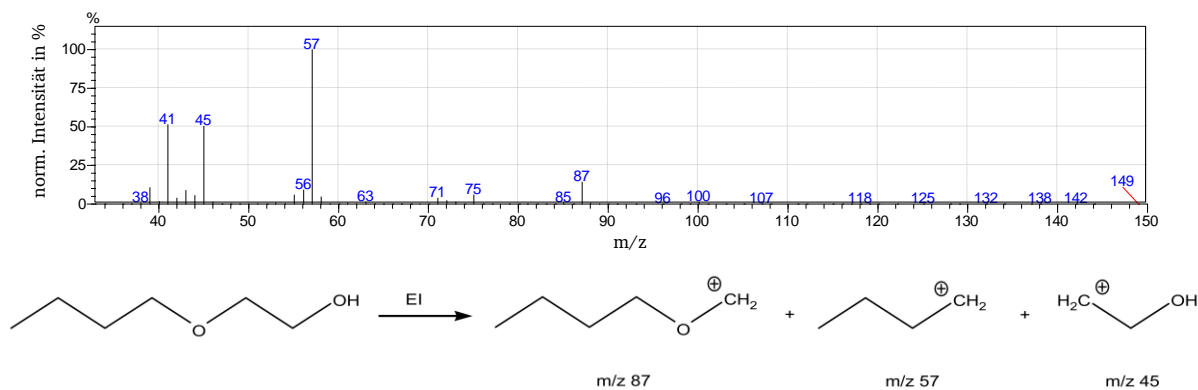


Abbildung 3.60: Massenspektrum des Peaks bei 4,6 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 2-Butoxyethanol identifiziert (96 % Übereinstimmung).

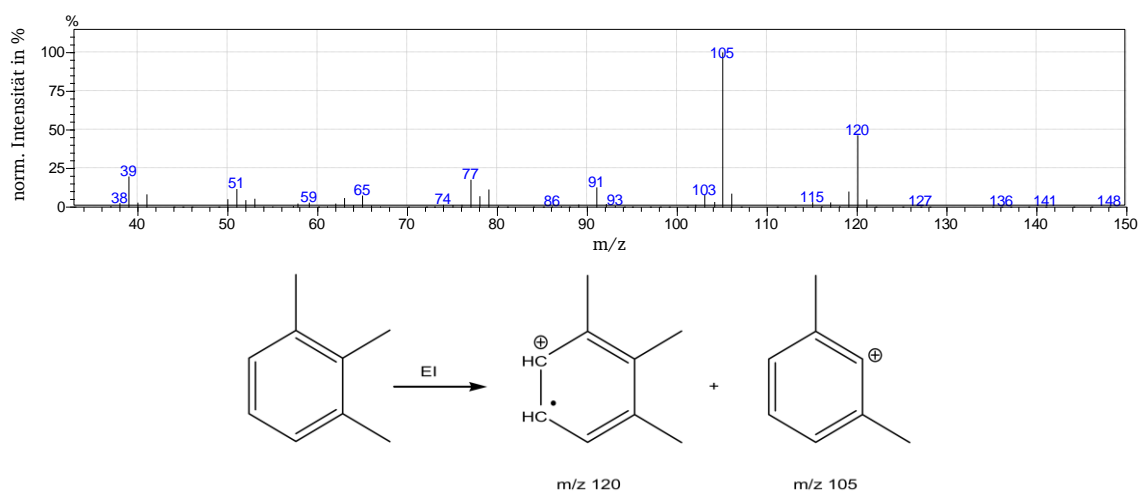


Abbildung 3.61: Massenspektrum des Peaks bei 5,5 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 1,2,3-Trimethylphenol identifiziert (98 % Übereinstimmung).

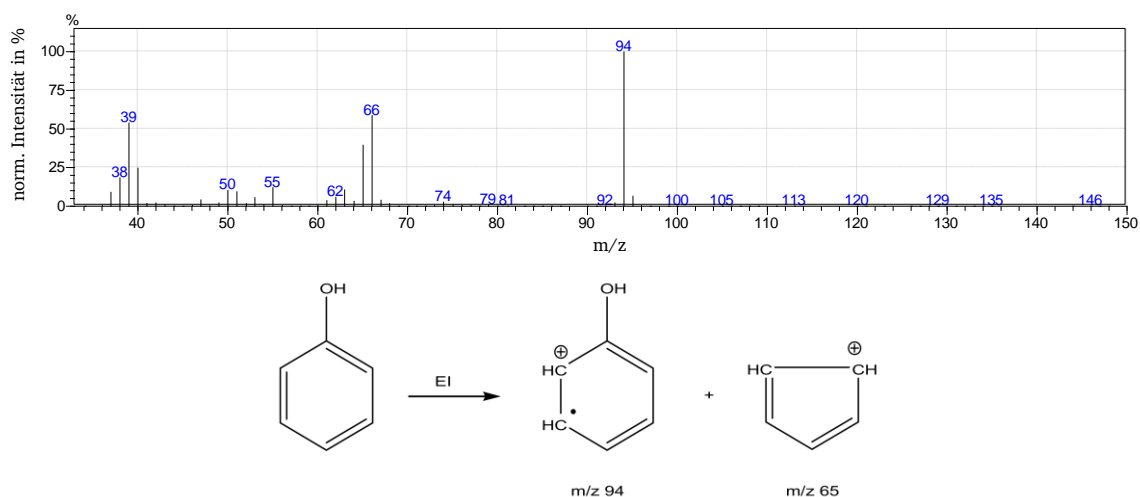


Abbildung 3.62: Massenspektrum des Peaks bei 5,7 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Phenol identifiziert (91 % Übereinstimmung).

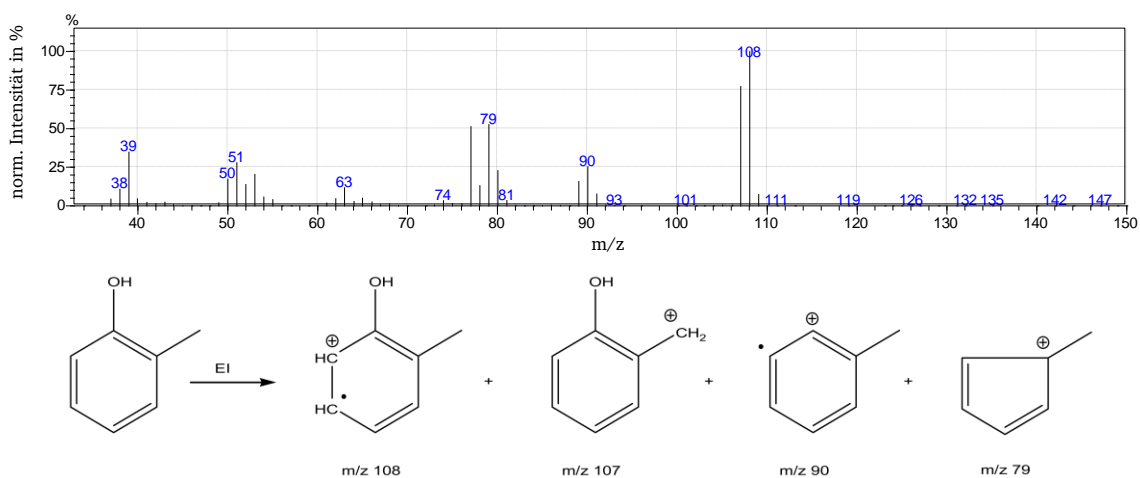


Abbildung 3.63: Massenspektrum des Peaks bei 6,8 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von o-Kresol identifiziert (96 % Übereinstimmung).

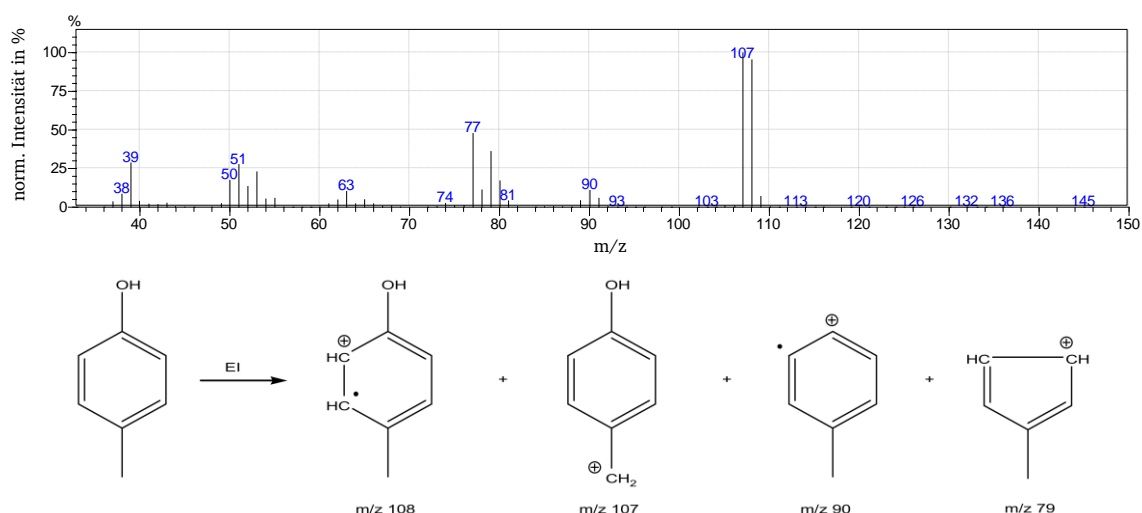


Abbildung 3.64: Massenspektrum des Peaks bei 7,0 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von p-Kresol identifiziert (90 % Übereinstimmung).

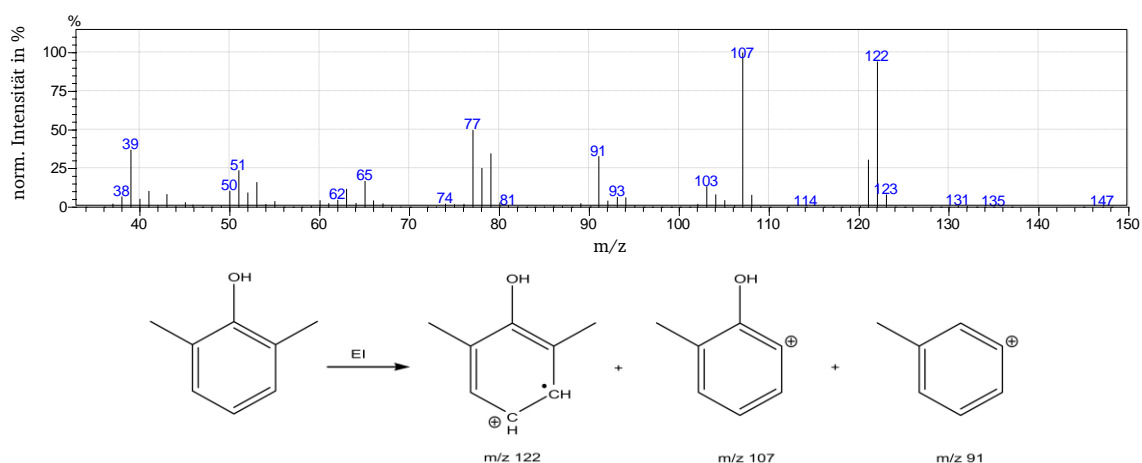


Abbildung 3.65: Massenspektrum des Peaks bei 7,5 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 2,6-Dimethylphenol identifiziert (96 % Übereinstimmung).

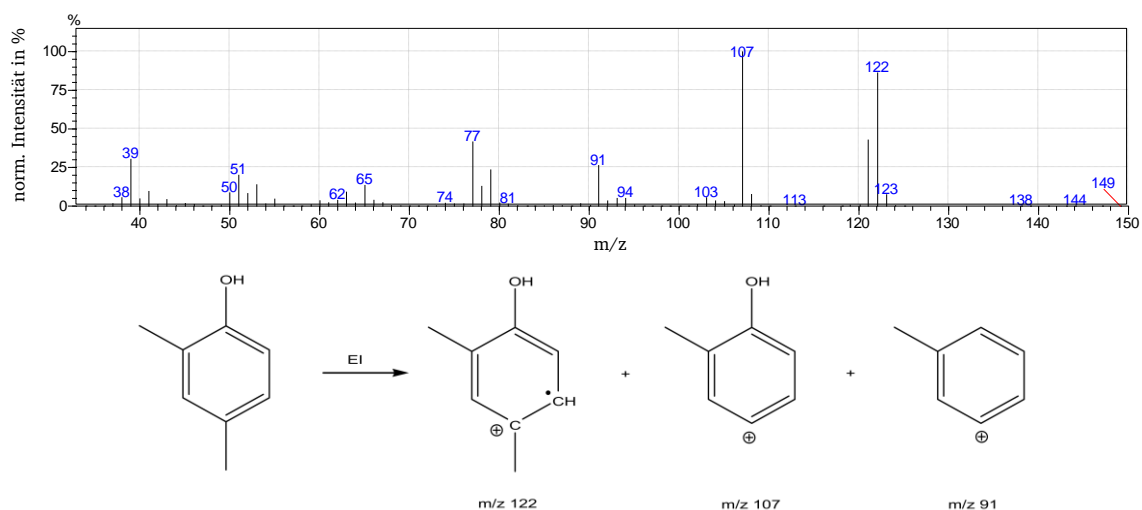


Abbildung 3.66: Massenspektrum des Peaks bei 8,1 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 2,4-Dimethylphenol identifiziert (94 % Übereinstimmung).

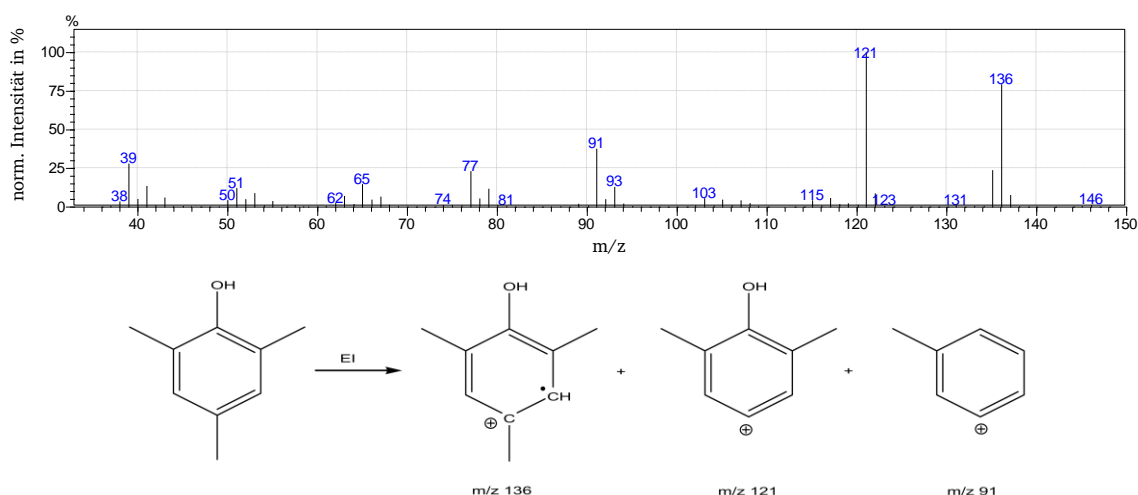


Abbildung 3.67: Massenspektrum des Peaks bei 9,0 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von 2,4,6-Trimethylphenol identifiziert (94 % Übereinstimmung).

In Abbildung 3.68 ist der Bereich des Pyrogramms zwischen 18 und 22 Minuten vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind hier einige Massenspuren hervorgehoben, die den Molekülionennmassen von Diphenolen entsprechen, die über Methylengruppen verknüpft sind und eine unterschiedlich hohe Anzahl an Methylgruppen aufweisen.⁵¹

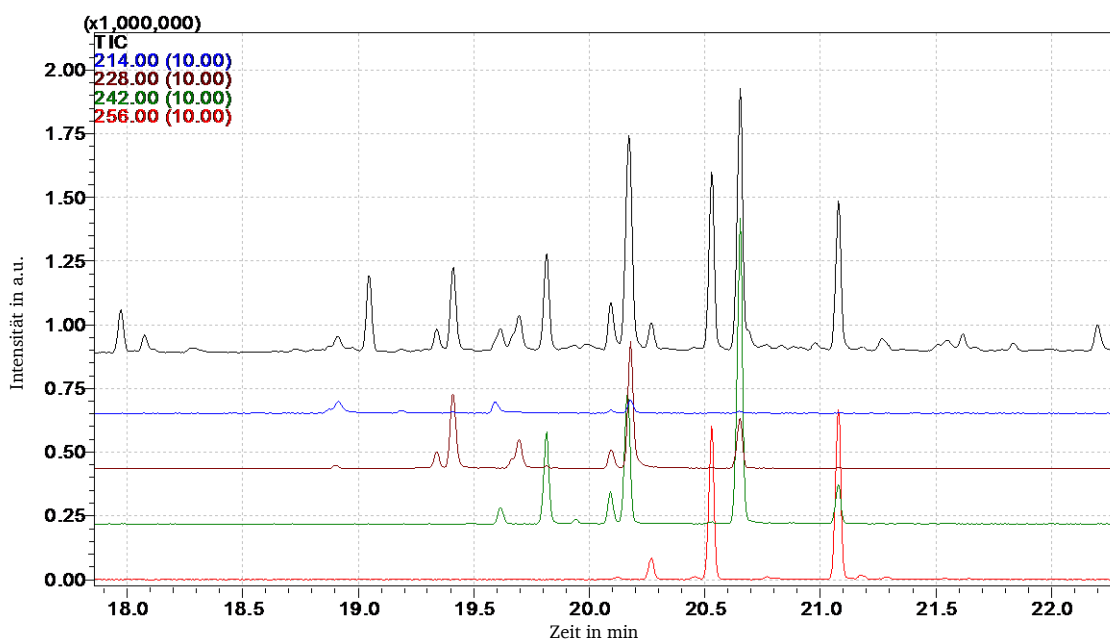


Abbildung 3.68: Pyrogramm des ausgehärteten Harzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C im Bereich von 18 bis 22 min, TIC (schwarz), m/z 214 (blau), m/z 228 (braun), m/z 242 (grün), m/z 256 (rot).

Das Massenspektrum sowie ein Datenbankvorschlag für die Struktur des Peaks bei 21,1 min sind in Abbildung 3.69 gezeigt. Dabei handelt es sich um ein para-verknüpftes Phenoldimer, das in allen ortho-Positionen zu den OH-Gruppen methyliert ist. Die weiteren Strukturen in diesem Ausschnitt des Pyrogramms lassen sich davon ableiten:

Das Molekulargewicht M (in g/mol) der über Methylengruppen verknüpften Phenole lässt sich gemäß $M = 106x - 12 + 14y$ berechnen, wobei x der Anzahl der Phenolringe entspricht und y der Anzahl der Methylgruppen. Demnach ergibt sich für Strukturen mit einem Ring die Folge $M = 94 \rightarrow 108 \rightarrow 122 \rightarrow 136$, für Dimere $M = 200 \rightarrow 214 \rightarrow 228 \rightarrow 242 \rightarrow 256$ und für Trimere $M = 306 \rightarrow 320 \rightarrow 334 \rightarrow 348 \rightarrow 362 \rightarrow 376$.

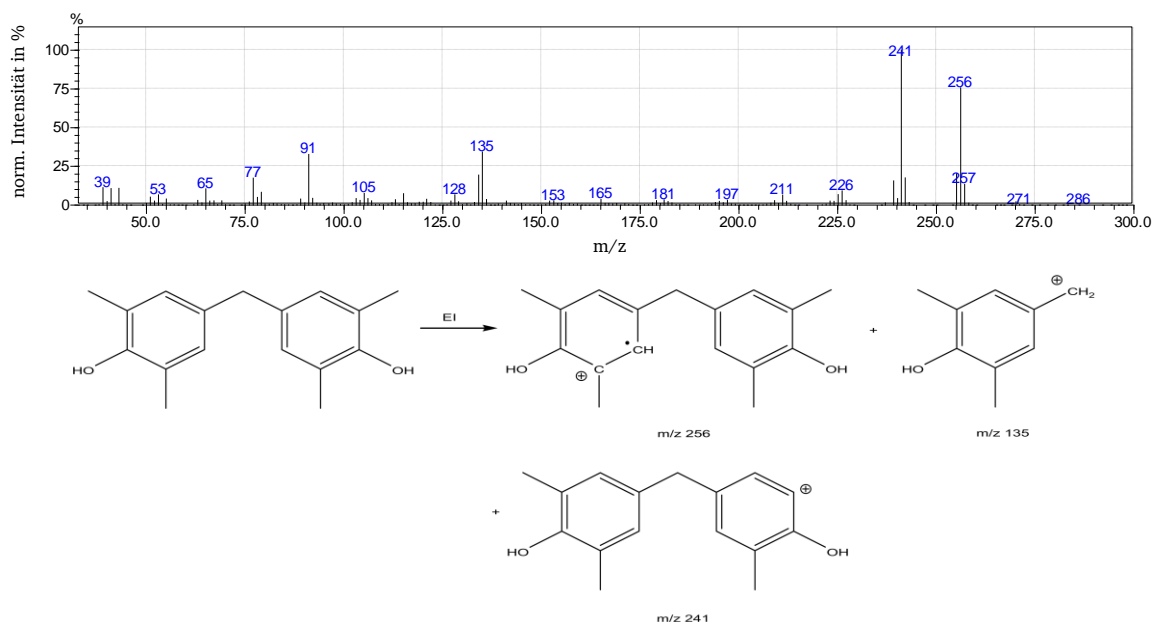


Abbildung 3.69: Massenspektrum des Peaks bei 21,1 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen.
Die gezeigte Dimerstruktur ist der Datenbankvorschlag mit höchster Übereinstimmung (85 %).

Die in Abbildung 3.62 bis Abbildung 3.67 identifizierten Strukturen mit einem Phenolring weisen genau die aufgeführten Molekulargewichte auf. Bei den Dimeren wurden die interessanten Massenspuren in Abbildung 3.68 hervorgehoben. Demzufolge können den weiteren Peaks zwischen 18 und 22 Minuten dimere Strukturen mit einer bis vier Methylgruppen zugeordnet werden. Für jedes Molekulargewicht können unterschiedliche Strukturen gezeichnet werden, da die Phenole zum einen unterschiedlich verknüpft sein können (ortho-ortho, ortho-para und para-para) und zudem auch die Anordnung der Methylgruppen unterschiedlich sein kann. Dadurch ergeben sich wiederum unterschiedliche Retentionszeiten.

Abbildung 3.70 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Pyrogramms im Bereich zwischen 26 und 29 Minuten. Hier sind die Massenspuren hervorgehoben, die für Trimerstrukturen berechnet wurden. Es zeigt sich, dass auch in diesem Fall Peaks mit den erwarteten Molekulargewichten gefunden werden. Bei den Trimerstrukturen sind vielfältige Verknüpfungsmöglichkeiten vorhanden und es können bis zu fünf Methylgruppen enthalten sein. Daraus resultiert eine große Anzahl unterschiedlicher isomerer Strukturen.

Somit können insgesamt vier Regionen in den Pyrogrammen voneinander abgegrenzt werden, die sich durch die eluierenden Strukturen unterscheiden: Bis zu einer Retentionszeit von fünf Minuten werden Pyrolyseprodukte mit geringen Molekulargewichten und die Lösungsmittel

detektiert. Zwischen fünf und zehn Minuten erscheinen aromatische Strukturen mit einem Ring. Im Bereich von etwa 18 bis 22 Minuten eluiert die Dimerfraktion und zwischen 27 und 29 Minuten die Trimerfraktion.

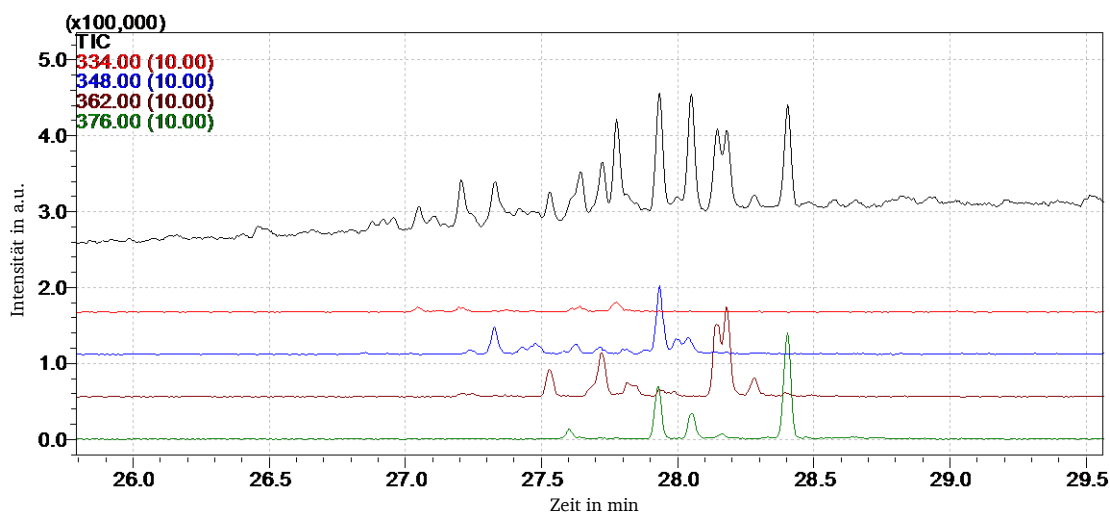


Abbildung 3.70: Pyrogramm des ausgehärteten Harzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C im Bereich von 26 bis 29 min, TIC (schwarz), m/z 334 (rot), m/z 348 (blau), m/z 362 (braun), m/z 376 (grün).

Die Unterschiede zwischen der ungehärteten und der ausgehärteten Probe sind mit Ausnahme der Lösungsmittel gering. Gemäß den SEC-Messungen liegen im Ausgangsharz schon höhermolekulare Strukturen vor. Da diese nicht unzersetzt auf bzw. über die GC-Säule gelangen, müssen sie vor der GC-Messung durch Pyrolyse in kleine Bruchstücke gespalten werden. Dies führt dazu, dass sie sich bei Py-GC/MS-Messungen ähnlich verhalten, wie das vernetzte Phenolharz. Lediglich die relativen Intensitäten der Pyrolyseprodukte unterscheiden sich geringfügig. Bei der Pyrolyse des ausgehärteten Harzes entstehen tendenziell mehr Produkte im Dimerbereich. Innerhalb der Fraktionen werden beim vernetzten Harz die Produkte mit höherer Anzahl an Methylgruppen bevorzugt. Dies ist auf die höhere Anzahl an Verknüpfungen zwischen den Phenolringen zurückzuführen, die beim Aushärteprozess aufgebaut werden. Einerseits müssten bei der Pyrolyse des ausgehärteten Harzes mehr Bindungen gebrochen werden, um Strukturen mit nur einem Ring freizusetzen und andererseits können die Methylenbrücken nach der Pyrolyse als Methylgruppen an den Aromaten gebunden bleiben.

Neben den Phenolderivaten erscheinen auch die Lösungsmittel in beiden Pyrogrammen, wobei Butanol beim ausgehärteten Harz nur in vernachlässigbaren Mengen beobachtet wird, 2-Butoxyethanol hingegen eine hohe Intensität zeigt. Dies erklärt auch den leichten Gewichtsverlust bei der TGA-Messung des ausgehärteten Harzes im Bereich von 200°C und deutet darauf hin, dass dieses hochsiedende Lösungsmittel beim Aushärteprozess nicht vollständig entfernt wurde. Wahrscheinlich wurde es aufgrund des parallelen Aushärtens und Verdampfens der Lösungsmittel in der Netzwerkstruktur eingeschlossen und konnte bei der Härtung trotz des Vakuums und einer Temperatur von 180°C nicht entweichen.

Da der Anteil des eingeschlossenen Lösungsmittels bekannt sein muss, um die Zusammensetzung von Homopolymerblends berechnen zu können, wurde zu dessen Bestimmung eine Kalibrierung auf der Py-GC/MS erstellt, indem unterschiedliche Mengen an 2-Butoxyethanol injiziert wurden. Zur Berechnung der Menge des Lösungsmittels im ausgehärteten Harz wurde die absolute Peakfläche verwendet, die bei Messungen bei 600°C erhalten wurde. Der Anteil wurde mit 7 Gew.-% bestimmt.

3.3.1.2 Melaminharz

Bezüglich der Zusammensetzung des zur Verfügung gestellten Melaminharzes werden im Datenblatt folgende Angaben gemacht: Formaldehyd $\leq 0,8$ %, Isobutanol 13,5 bis 16,5 %. Der nichtflüchtige Anteil wird mit 88,1 % angegeben (45 min bei 45°C).

Ebenso wie beim Phenolharz wurde auch hier zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum mit internem Standard aufgenommen, welches in Abbildung 3.71 dargestellt ist. Das Signal der sechs Methylprotonen des Isobutanols wurde verwendet, um den Lösungsmittelanteil zu bestimmen. Die beiden anderen Signale von Isobutanol werden teilweise von den Resonanzen des THF bzw. des Harzes überlagert und können nicht für die Quantifizierung verwendet werden. Die Auswertung des Spektrums ergab einen Isobutanolanteil von 14,4 Gew.-%, was in guter Übereinstimmung mit den Herstellerangaben ist.

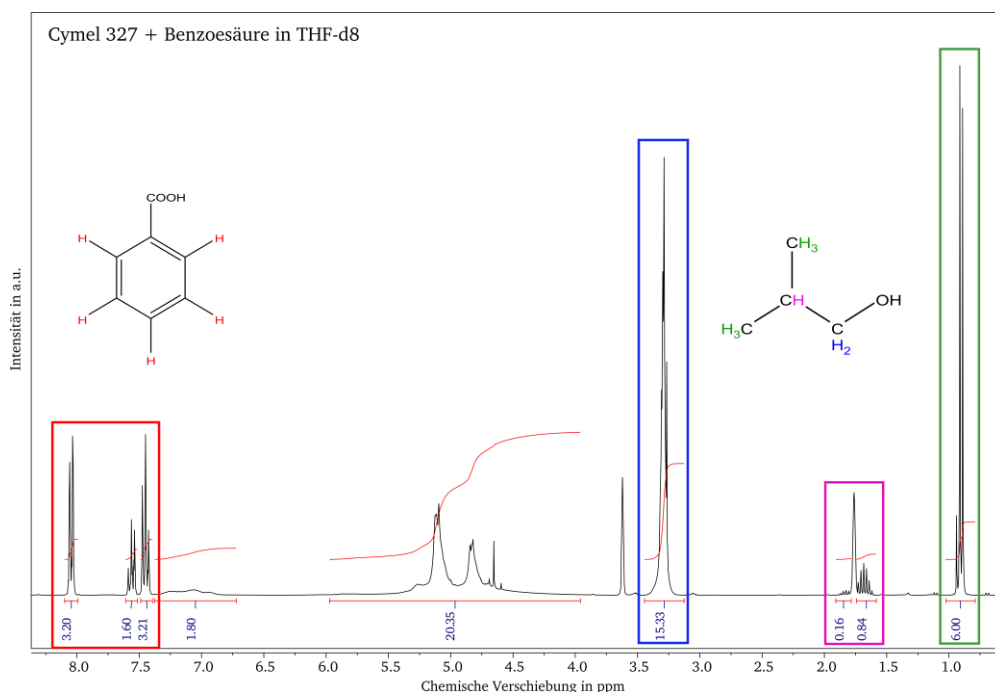


Abbildung 3.71: ^1H -NMR (400 MHz) von Cymel 327 mit internem Standard Benzoesäure. $\delta=0,9$ ppm (6 H von Isobutanol); $\delta=1,7$ ppm (1 H von Isobutanol, 2 H von THF); $\delta=3,3$ ppm (2 H von Isobutanol, Melaminharz); $\delta=3,6$ ppm (2 H von THF); $\delta=5,0$ ppm (Melaminharz); $\delta=7,1$ ppm (Melaminharz); $\delta=7,4$ ppm bis $\delta=8,1$ ppm (5 H von Benzoesäure).

Anzumerken ist, dass auch das Signal bei 0,9 ppm etwas von einem weiteren Signal mit sehr ähnlicher chemischer Verschiebung überlagert wird, ebenso wie auch das Signal bei 1,7 ppm. Dabei handelt es sich vermutlich um ein Derivat von Isobutanol (möglicherweise Isobutylmethylether). Die Signalform ist jeweils identisch und der Anteil am Integral beträgt jeweils etwa 15 Prozent. Würde es sich um Isobutylmethylether handeln, so stiege der Lösungsmittelanteil der Harzlösung auf 14,8 Gew.-%. Da dieser Unterschied nicht ausschlaggebend für die Bestimmung der Zusammensetzung mittels Py-GC/MS ist, wurde dies nicht weiter berücksichtigt.

Analog zum Phenolharz wurden anschließend SEC-Messungen durchgeführt. Abbildung 3.72 stellt die Molmassenverteilung des Melaminharzes dar. Im Vergleich zum Phenolharz fällt auf, dass hier deutlich niedrigere Molmassen bis nur etwa 1500 g/mol detektiert werden. Molmassen bis etwa 200 g/mol können vermutlich auf bis zu sechsfach methoxymethylierte Melamine zurückgeführt werden. Molmassen im Bereich von 400 bzw. 600 g/mol deuten auf dimere bzw. trimere Strukturen. Die höchsten Molmassen lassen auf Oligomere mit bis zu etwa zehn Melamineinheiten schließen.

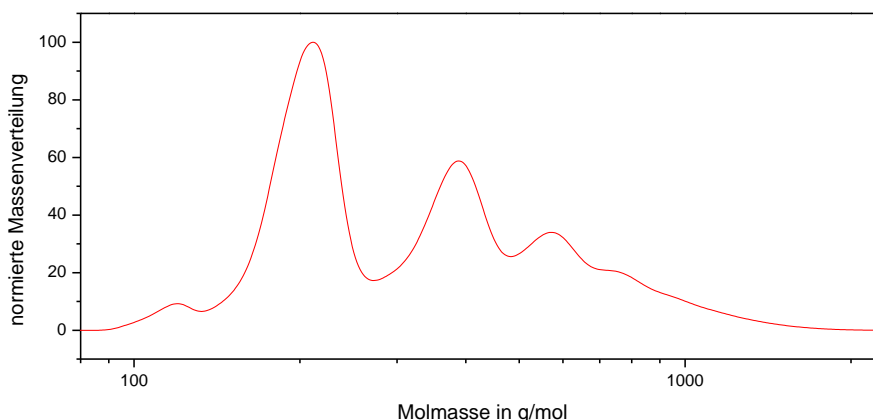


Abbildung 3.72: Molmassenverteilung des Melaminharzes.

In Abbildung 3.73 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen des Melaminharzes dargestellt. Wie auch beim Phenolharz erkennt man in der Kurve des ungehärteten Harzes (oben) drei Stufen, wobei bis etwa 150°C zunächst das Lösungsmittel verdampft (rot), anschließend die Aushärtung stattfindet (blau) und ab etwa 400°C der Abbau der Polymerstruktur zu beobachten ist (grün). Nach der Aushärtung verbleiben 61,2 % der ursprünglichen Probenmasse bzw. 71,5 % des Feststoffgehaltes. Während des Polymerabbaus gehen dann noch etwa 84,1 % des Rückstands verloren. Im Vergleich zum Phenolharz sind die Gewichtsverluste durch den Abbau der Polymerstruktur beim Melaminharz größer, was bedeutet, dass zu einem geringeren Anteil Ruß gebildet wird.

Der Gewichtsverlust des ausgehärteten Melaminharzes entspricht mit 87,2 % in etwa dem Wert beim Ausgangsharz nach Abschluss des Aushärteprozesses, ist aber geringfügig höher. Dies kann vermutlich auf unterschiedliche Bedingungen bei der Aushärtung und daraus resultierendes abweichendes Abbauverhalten zurückgeführt werden.

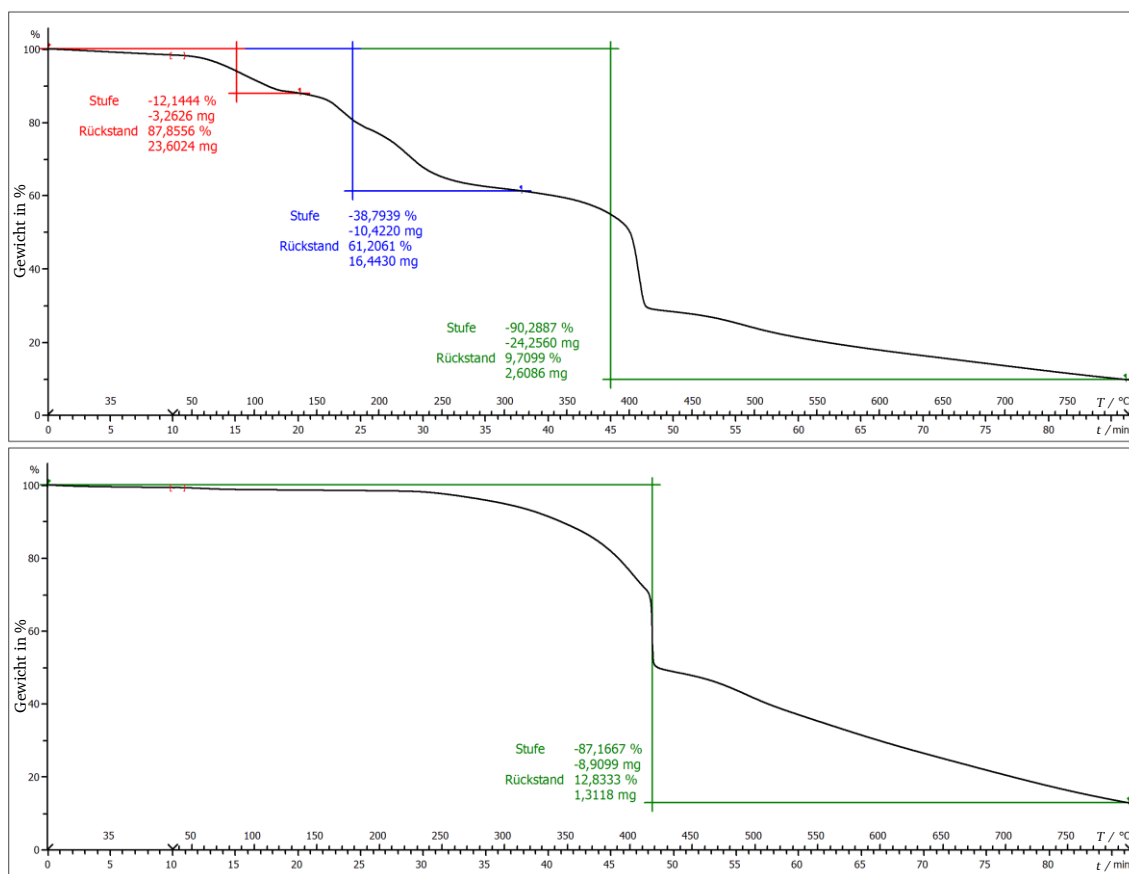


Abbildung 3.73: TGA-Kurven des ungehärteten (oben) und des ausgehärteten (unten) Melaminharzes.

In Abbildung 3.74 sind die Pyrogramme des ungehärteten und des gehärteten Melaminharzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C gezeigt. Der wesentliche Unterschied der beiden Pyrogramme ist im Bereich zwischen 18 und 23 Minuten zu erkennen. Hier zeigt die Probe des Ausgangsharzes Signale, die in der gehärteten Probe nicht mehr zu finden sind. Dabei handelt es sich folglich um Substanzen, die beim Aushärteprozess umgesetzt werden und bei der anschließenden Pyrolyse nicht wiedergewonnen werden können. Auch zwischen 13 und 16 Minuten unterscheidet sich die Peakform erheblich, was auf unterschiedliche Anteile der in diesem Bereich eluierenden Produkte hindeutet. Im Bereich bis drei Minuten sind hingegen die gleichen Signale vorhanden. Deren Massenspektren und mögliche Strukturen sind in Abbildung 3.75 bis Abbildung 3.81 dargestellt.

Ähnlich wie beim Phenolharz werden bei niedrigen Retentionszeiten des Pyrogrammes überwiegend kleine Fragmente des Harzes und das Lösungsmittel detektiert. Die Menge des Isobutanols, das im ausgehärteten Harz gefunden wurde, ist jedoch gering, sodass sie nicht weiter berücksichtigt werden muss.

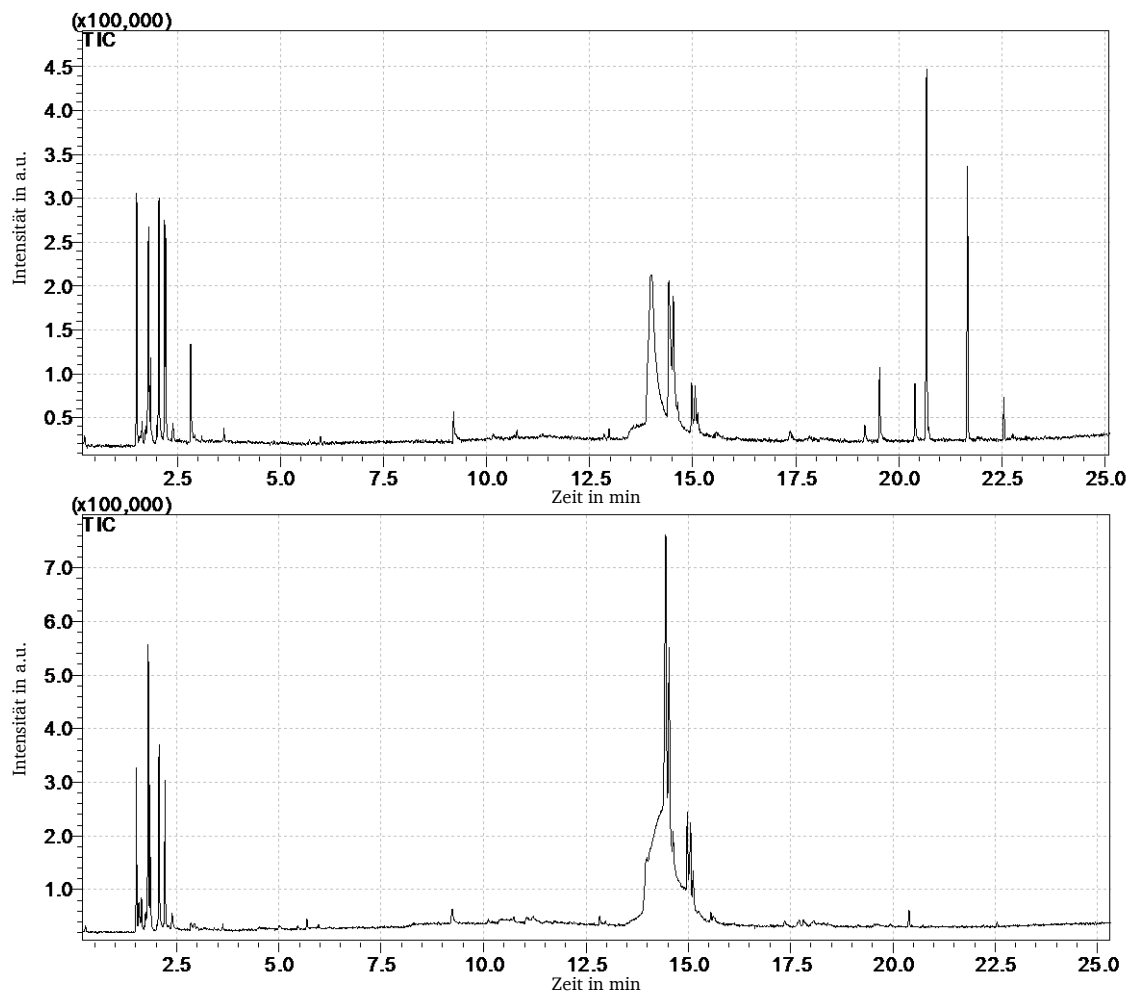


Abbildung 3.74: Pyrogramme (TIC) des ungehärteten (oben) und des ausgehärteten (unten) Melaminharzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C.

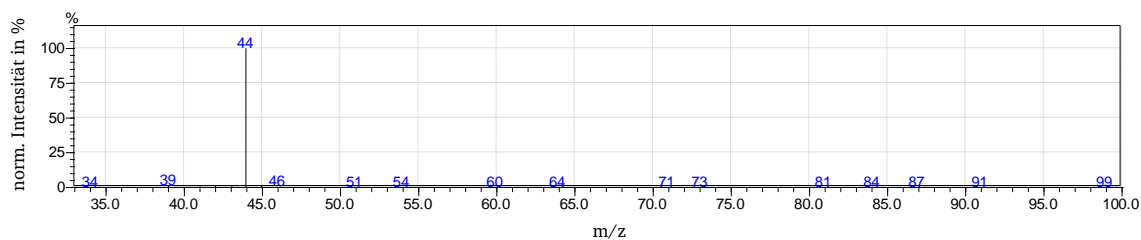


Abbildung 3.75: Massenspektrum des Peaks bei 1,5 min. Es wird als Spektrum von CO_2 identifiziert (97 % Übereinstimmung).

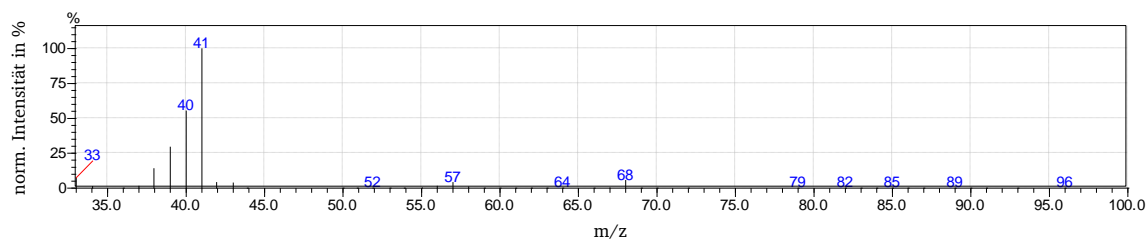


Abbildung 3.76: Massenspektrum des Peaks bei 1,85 min. Es wird als Spektrum von Acetonitril identifiziert (92 % Übereinstimmung).

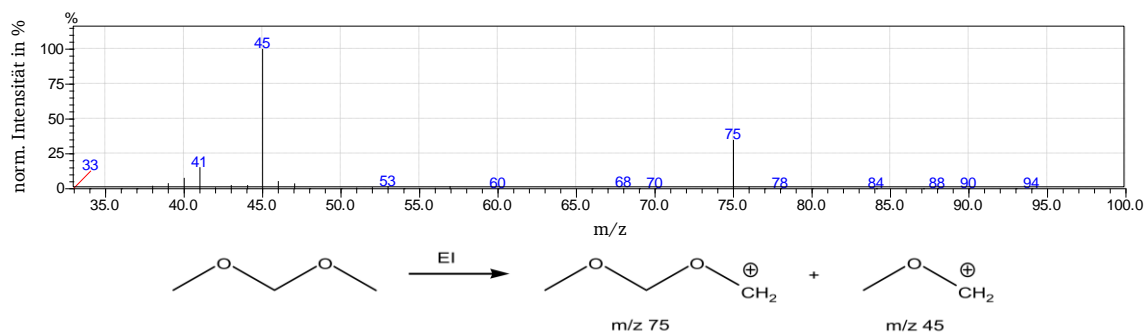


Abbildung 3.77: Massenspektrum des Peaks bei 1,9 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Dimethoxymethan identifiziert (92 % Übereinstimmung).

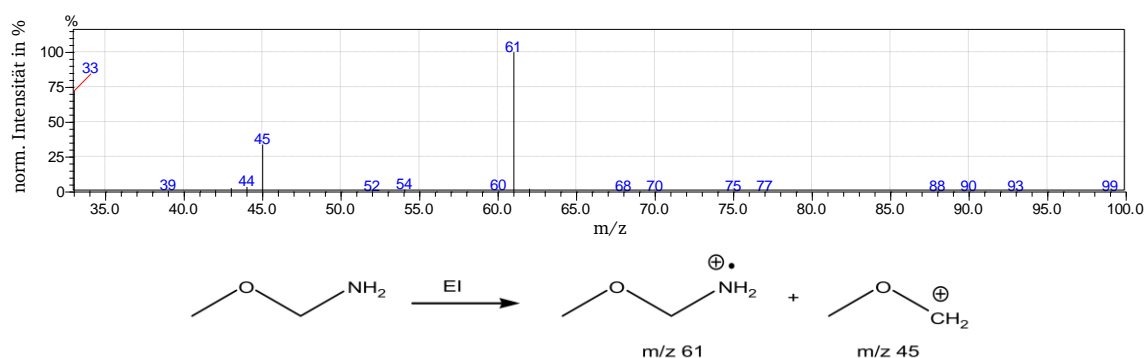


Abbildung 3.78: Massenspektrum des Peaks bei 2,1 min. Es ist kein geeigneter Datenbankvorschlag vorhanden. Es handelt sich möglicherweise um Methoxymethylamin.

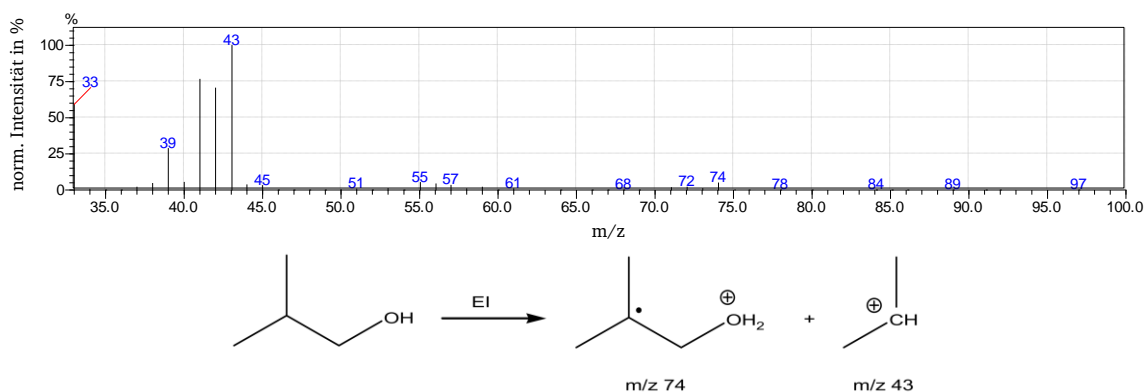


Abbildung 3.79: Massenspektrum des Peaks bei 2,2 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Isobutanol identifiziert (95 % Übereinstimmung).

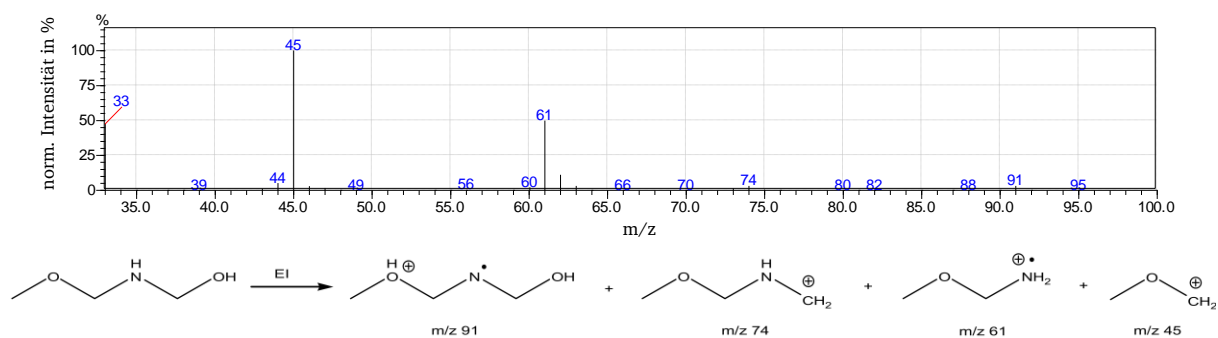


Abbildung 3.80: Massenspektrum des Peaks bei 2,8 min. Es ist kein geeigneter Datenbankvorschlag vorhanden. Es handelt sich möglicherweise um N-(Methoxymethyl)methylolamin.

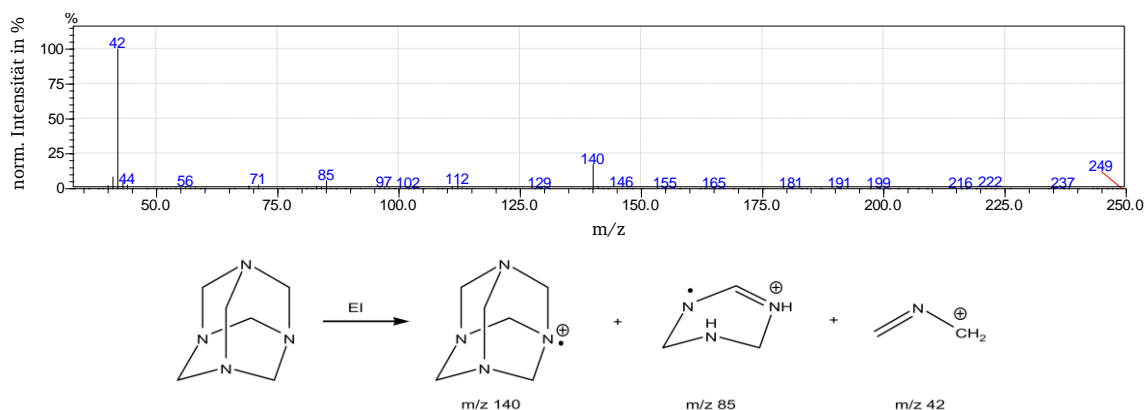


Abbildung 3.81: Massenspektrum des Peaks bei 9,2 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Hexamethylenetetramin identifiziert (95 % Übereinstimmung).

Melamin und dessen Derivate finden sich im Bereich von 13 bis 16 Minuten, welcher in Abbildung 3.82 vergrößert dargestellt ist. Darin sind auch einige spezifische Massenspuren eingezeichnet, die den Molmassen des Melamins ($M=126$ g/mol) sowie des Mono- bis Hexamethylmelamins entsprechen, da es sich vermutlich um solche handelt.⁵¹ Abbildung 3.83 zeigt das Massenspektrum des Peaks bei 15,15 min, welches mit Hilfe der Datenbank als Pentamethylmelamin identifiziert wurde. Die weiteren Signale können von dieser Struktur abgeleitet werden. Amine werden auf der verwendeten GC-Säule nicht gut getrennt. Aus diesem Grund sind die Signale von Melamin und den Melaminderivaten teilweise sehr breit und überlagern sich dadurch.

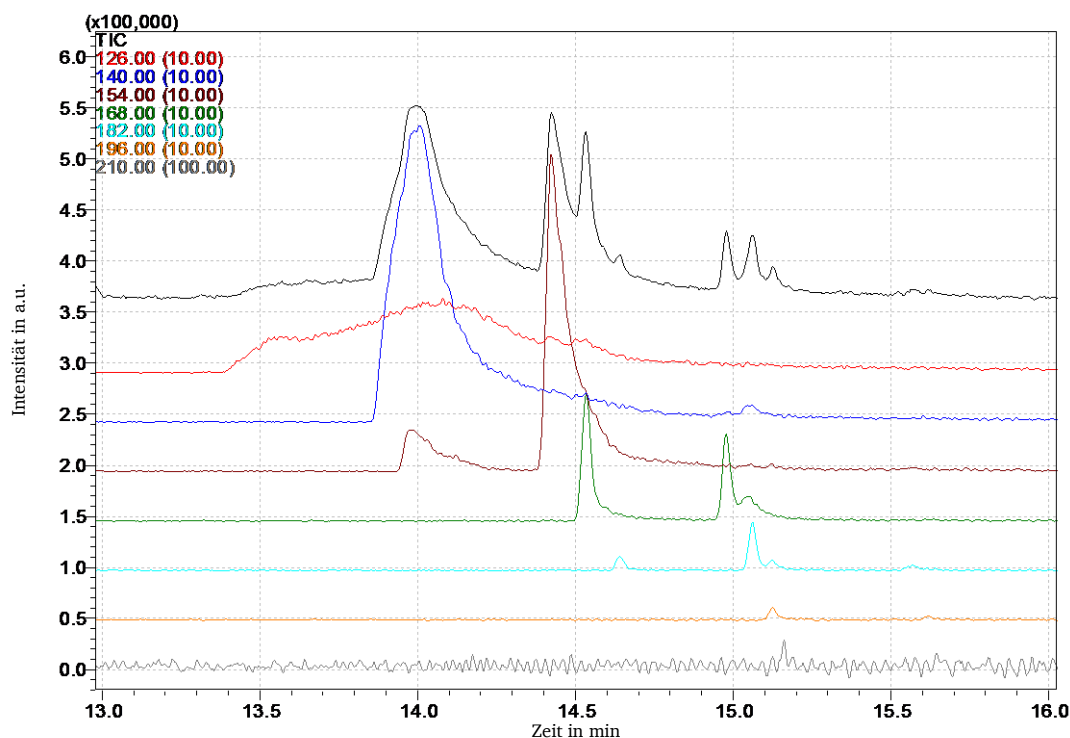


Abbildung 3.82: Pyrogramm des Ausgangsharzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C im Bereich von 13 bis 16 min, TIC (schwarz), m/z 126 (rot), m/z 140 (blau), m/z 154 (braun), m/z 168 (grün), m/z 182 (türkis), m/z 196 (orange), m/z 210 (grau).

Im Pyrogramm fallen zwei weitere Punkte auf: Die Massenspuren m/z 154, m/z 168 und m/z 182 zeigen jeweils zwei Peaks, was vermutlich auf unterschiedliche Isomere der mehrfach methylierten Strukturen zurückzuführen ist. Unterschiedliche Strukturisomere sind bei zwei, drei und vier Methylgruppen möglich. Weiterhin erkennt man, dass die Peaks umso schärfer sind, je größer die Anzahl der Methylgruppen ist. Um schärfere und damit besser detektierbare Peaks zu erhalten wäre somit eine Überführung in mehrfach methylierte Melaminderivate sinnvoll. Eine solche Derivatisierung der Amingruppen gelingt durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH).⁸⁴ Bei Testmessungen wurde jedoch festgestellt, dass es durch den Einsatz von TMAH als Nebenreaktion zu unkontrollierten Fragmentierungen kommt, wodurch zahlreiche Produkte entstehen, die nicht zugeordnet werden können. Zudem war eine vollständige Überführung aller Melaminderivate in Hexamethylmelamin nicht möglich. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen keine Derivatisierung vorgenommen und das breite Signal stets vollständig über den Bereich von 13 bis 16 Minuten integriert. Dieser Bereich wurde als ein Peak angesehen, der im Folgenden als Melaminpeak bezeichnet wird.

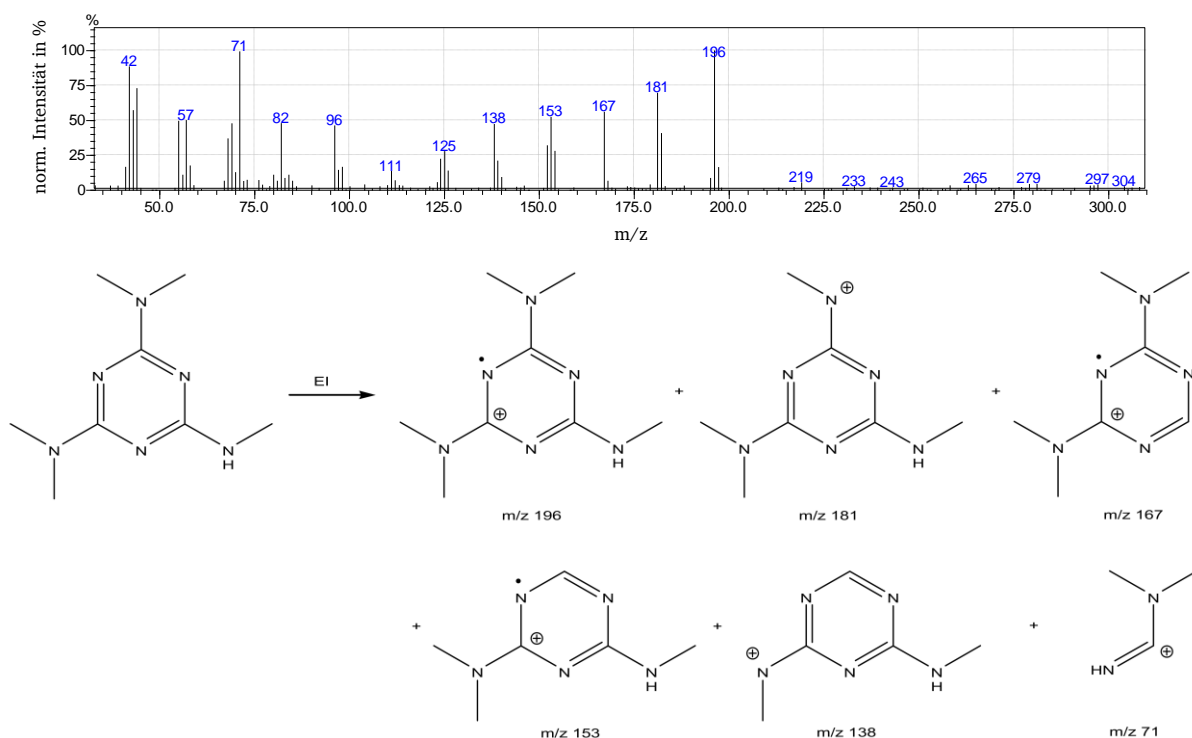


Abbildung 3.83: Massenspektrum des Peaks bei 15,15 min und mögliche Strukturen der entstehenden Ionen. Es wird als Spektrum von Pentamethylmelamin identifiziert (77 % Übereinstimmung).

Im Pyrogramm des ungehärteten Harzes treten zwischen 18 und 24 Minuten einige Signale auf, die im Pyrogramm des ausgehärteten Harzes nicht beobachtet werden. Abbildung 3.84 zeigt den vergrößerten Bereich des Pyrogramms sowie einige Massenspuren, die zur Identifikation der Produkte behilflich sind.

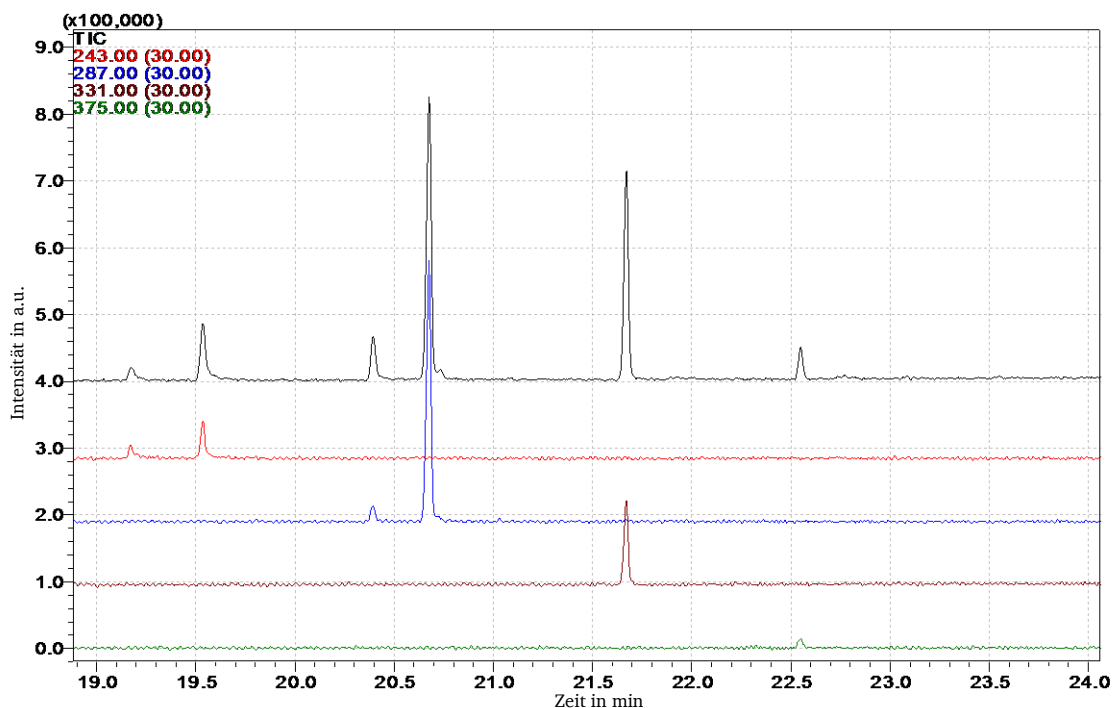


Abbildung 3.84: Pyrogramm des Ausgangsharzes bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C im Bereich von 19 bis 24 min, TIC (schwarz), m/z 243 (rot), m/z 287 (blau), m/z 331 (braun), m/z 375 (grün).

Der Peak bei 22,55 min konnte mit Hilfe der Datenbank als sechsfach methoxymethyliertes Melamin identifiziert werden. Das Massenspektrum und die Struktur sind in Abbildung 3.85 zu sehen. Das Molekulargewicht dieses Moleküls beträgt 390 g/mol. Das Molekölion wird jedoch nicht detektiert, sondern lediglich ein Fragmention bei welchem eine Methylgruppe fehlt. Dieses erscheint demnach bei m/z 375. Jede Methoxymethyleinheit erhöht das Molekulargewicht um 44 g/mol. Im Pyrogramm gehört m/z 331 folglich zu Penta-, m/z 287 zu Tetra- und m/z 243 zu Trimethoxymethylmelamin. Di- und Monomethoxymethylmelamin wurden nicht beobachtet. Tetra- und Trimethoxymethylmelamin besitzen jeweils zwei isomere Strukturen.

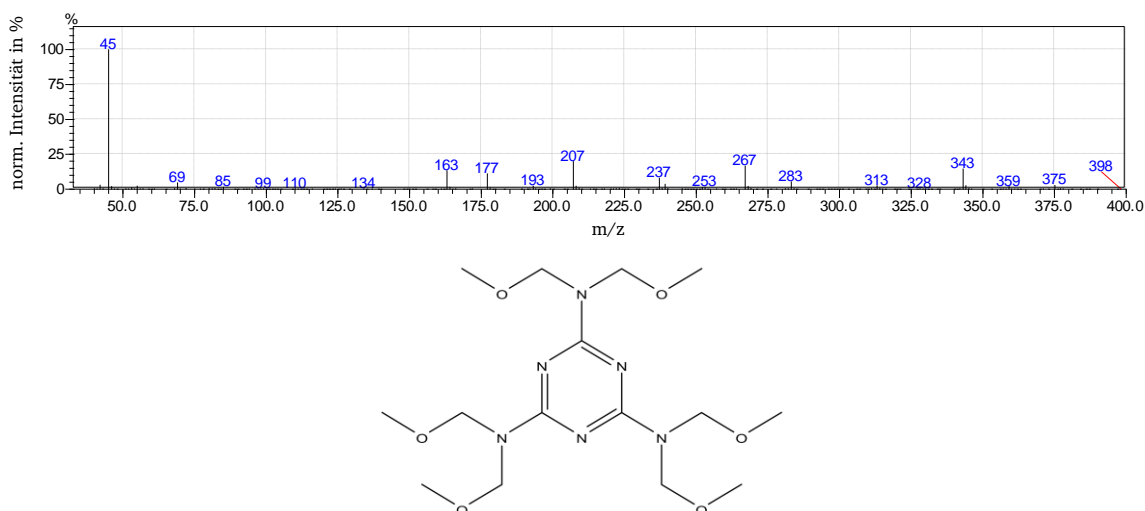


Abbildung 3.85: Massenspektrum des Peaks bei 22,55 min und mögliche Struktur. Es wird als Spektrum von Hexamethoxymethylmelamin identifiziert (87 % Übereinstimmung).

Insgesamt können beim untersuchten Melaminharz also drei Bereiche in den Pyrogrammen unterschieden werden. Bei niedrigen Retentionszeiten erscheinen niedermolekulare Pyrolyseprodukte und das Lösungsmittel, im Bereich von etwa 15 Minuten Melamin und seine Methyl-derivate sowie bei etwa zwanzig Minuten die methoxymethylierten Melamine. Letztere wurden jedoch nur bei der Pyrolyse ungehärteter Harze gefunden.

Der Grund hierfür ist die Reaktion der Methoxymethylgruppen im Zuge der Aushärtung. Bei der Reaktion einer Methoxymethylgruppe mit einer Aminogruppe wird Methanol abgespalten und bei der Reaktion zweier Methoxymethylgruppen Dimethylether. Ersteres führt dazu, dass die Melamineinheiten im vernetzten Polymer über Methylenbrücken verbunden sind, letzteres zu Dimethyletherbrücken. Durch nachträgliche Abspaltung von Formaldehyd ist die Ausbildung von Methylenbrücken jedoch möglich. Da die Spaltprodukte bei der Härtung ausdampfen, können die Methoxymethylgruppen bei der Pyrolyse nicht wieder zurückgebildet werden. Stattdessen werden mehr Methylmelamine erzeugt, was wiederum erklärt, weshalb dieser Bereich bei den gezeigten Pyrogrammen des ungehärteten und des ausgehärteten Harzes unterschiedliche Intensitäten aufweist. Der Anteil mehrfach methylierter Melamine ist beim ausgehärteten Harz höher.

3.3.1.3 Vernetzte Phenol-Melaminharze

Es wurden insgesamt sieben Phenol-Melaminharze mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt, die in Tabelle 3.41 gegeben sind. Für die Angabe der Zusammensetzungen der Harze gibt es verschiedene Möglichkeiten:

Zunächst kann die Zusammensetzung auf die Einwaage der Harzlösungen bezogen werden. Da dadurch die unterschiedlichen Lösungsmittelanteile nicht beachtet werden, ist es jedoch sinnvoller die Lösungsmittelanteile herauszurechnen und die Zusammensetzung auf den Feststoffanteil der ungehärteten Harze zu beziehen. Hierzu muss die Einwaage des Phenolharzes mit dem Faktor 0,491 und die des Melaminharzes mit dem Faktor 0,856 multipliziert werden (gemäß Bestimmung der Lösungsmittelanteile mittels NMR-Spektroskopie).

Schließlich kann die Zusammensetzung aber auch auf die Harzmengen in den ausgehärteten Harzen bezogen werden. Dies berücksichtigt, dass bei der Härtung des Phenol- bzw. Melaminharzes unterschiedliche Gewichtsanteile durch Abspaltung niedermolekularer Verbindungen ausdampfen. Um die Zusammensetzungen auf die ausgehärteten Harze zu beziehen, können die Daten der TGA-Messungen der ungehärteten Harze herangezogen werden. Demnach wird die Einwaage des Phenolharzes mit dem Faktor 0,440 und die des Melaminharzes mit dem Faktor 0,612 multipliziert. Auch diese Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.41 gegeben.

Tabelle 3.41: Zusammensetzungen der ausgehärteten Phenol-Melaminharze.

Polymer	Bezeichnung	Einwaage der Harzlösungen in g	Zusammensetzung ungehärtet in Gew.-%	Zusammensetzung ausgehärtet in Gew.-%
Phenolharz	HP	-	100 % Phenol	100 % Phenol
Melaminharz	HP	-	100 % Melamin	100 % Melamin
Phenol-Melaminharz	CP1	0,58 g Melamin 5,82 g Phenol	14,8 % Melamin 85,2 % Phenol	12,2 % Melamin 87,8 % Phenol
	CP2	1,84 g Melamin 6,93 g Phenol	31,6 % Melamin 69,4 % Phenol	27,0 % Melamin 73,0 % Phenol
	CP3	1,49 g Melamin 4,53 g Phenol	36,4 % Melamin 63,6 % Phenol	31,4 % Melamin 68,6 % Phenol
	CP4	2,94 g Melamin 3,70 g Phenol	58,1 % Melamin 41,9 % Phenol	52,5 % Melamin 47,5 % Phenol
	CP5	3,47 g Melamin 2,00 g Phenol	75,2 % Melamin 24,8 % Phenol	70,7 % Melamin 29,3 % Phenol
	CP6	5,48 g Melamin 2,30 g Phenol	80,6 % Melamin 19,4 % Phenol	76,8 % Melamin 23,2 % Phenol
	CP7	5,52 g Melamin 1,02 g Phenol	90,4 % Melamin 9,6 % Phenol	88,3 % Melamin 11,7 % Phenol

3.3.2 Kalibrierung basierend auf den unvernetzten Ausgangsharzen

Die einfachste Möglichkeit der Kalibrierung stellt die Verwendung von Mischungen der ungehärteten Harze dar. Hierzu wurden fünf Harzmischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen hergestellt und in THF gelöst. Die Feststoffkonzentration betrug 20 g/L. Im Gegensatz zu den (Meth)acrylatmonomeren, die schnell verdampfen und deshalb manuell direkt in den Pyrolyseofen injiziert werden mussten, konnten die Harze ohne Probleme in den Probeniegeln vorbereitet werden. Als Pyrolysetemperatur wurden 600°C gewählt und die Probenmengen der Mischungen lagen bei 200 und 300 µg. Die Einwaagen der zu analysierenden gehärteten Harze betrugen etwa 250 ± 50 µg. Da sie unlöslich sind, mussten sie als Feststoff eingewogen werden. Das Splitverhältnis lag bei 1:200.

In Abbildung 3.86 sind die Pyrogramme der vernetzten Phenol-Melamin-Copolymeren gezeigt. Von oben nach unten steigt dabei der Anteil des Melamins an, was gut anhand des größer werdenden breiten Signals im Bereich von 13 bis 16 Minuten zu erkennen ist. Gleichzeitig steigen auch die Intensitäten der Peaks der kleinen Pyrolyseprodukte des Melaminharzes zwischen eins und drei Minuten an, während die relativen Intensitäten der Phenolharzprodukte abnehmen. Bei den Phenolderivaten zwischen fünf und zehn Minuten ist zu beobachten, dass die Intensitäten nicht gleichmäßig abnehmen sondern sich auch die Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung ändern.

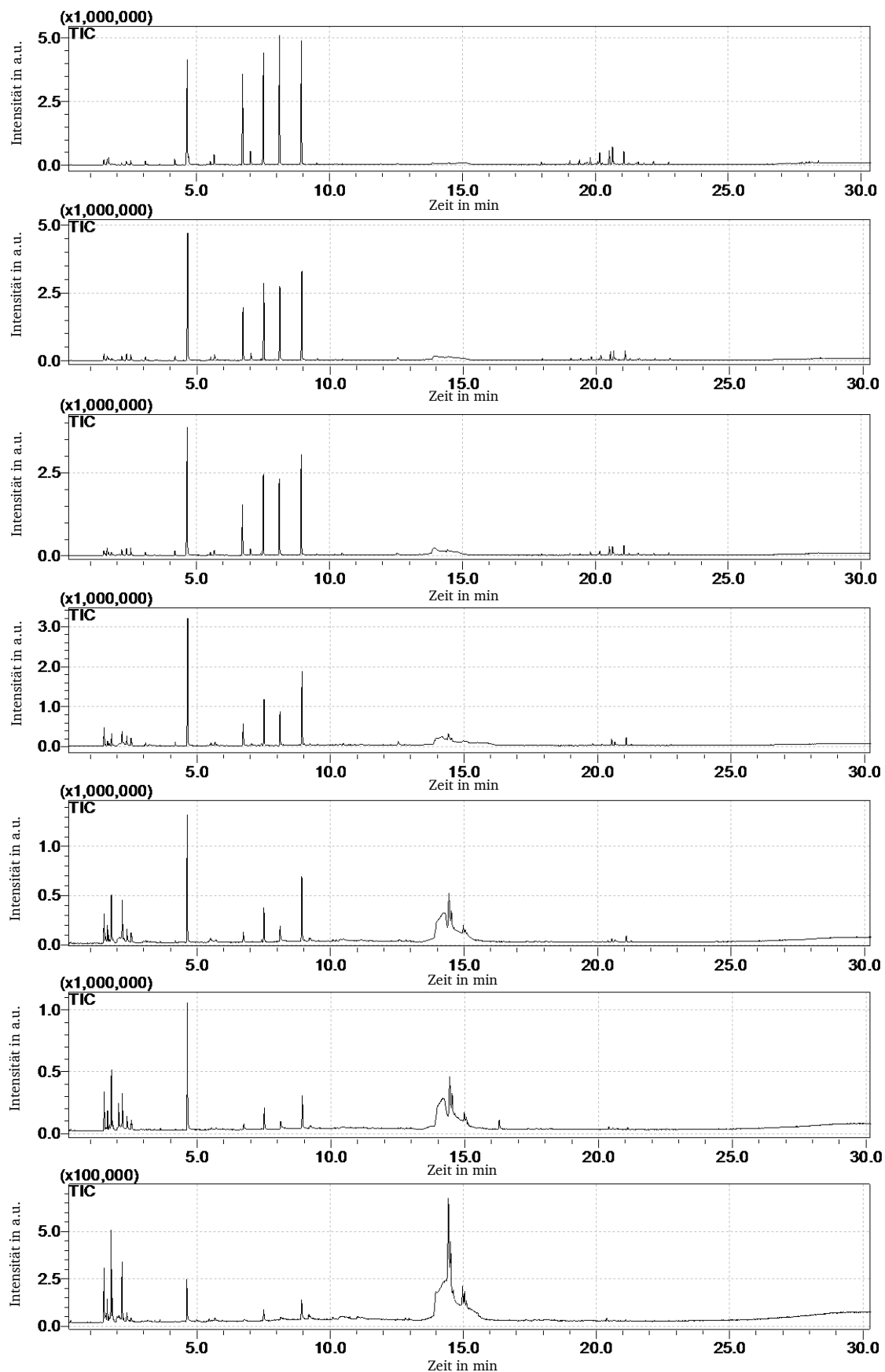


Abbildung 3.86: Pyrogramme (TIC) der verwendeten Phenol-Melaminharze, gemessen bei 600°C, von oben nach unten: CP1 (14,8 Gew.-% Melamin); CP2 (31,6 Gew.-% Melamin); CP3 (36,4 Gew.-% Melamin); CP4 (58,1 Gew.-% Melamin); CP5 (75,2 Gew.-% Melamin); CP6 (80,6 Gew.-% Melamin); CP7 (90,4 Gew.-% Melamin).

Bei Copolymeren mit niedrigem Phenolharzanteil werden bevorzugt Phenolderivate mit mehreren Methylgruppen gebildet (Dimethylphenole und Trimethylphenol), bei Copolymeren mit hohem Phenolharzanteil sind die Anteile hingegen eher gleichmäßig verteilt. Wenn sich die spezifischen Responsefaktoren der Phenolderivate ausreichend unterscheiden, so könnte sich dies ähnlich wie bei Copolymeren aus MMA und nBA negativ auf die Genauigkeit der Zusammensetzungsbestimmung auswirken.

Des Weiteren ist anhand des Peaks bei 4,6 min ersichtlich, dass auch bei der Aushärtung der Copolymeren 2-Butoxyethanol eingeschlossen wurde oder nicht vollständig verdampft ist. Dies hat bei einer Kalibrierung, die auf Peakflächenanteilen basiert, zwar keinen Einfluss, wohl aber bei einer Kalibrierung über absolute Flächen oder bei der Analyse der Responsefaktoren. Aus diesem Grund wurde für die Copolymere analog zum ausgehärteten Phenolharz (Abschnitt 3.3.1.1) mit Hilfe der Peakflächen der Gewichtsanteil des Lösungsmittels ermittelt, um dies später berücksichtigen zu können. Er beträgt zwischen zwei und acht Prozent und ist proportional zum Phenolharzanteil der Copolymeren. Die Mengen an Butanol und Isobutanol sind hingegen vernachlässigbar.

Zur Erstellung der Kalibrierkurve für die Zusammensetzungsbestimmung der Copolymeren wurden die TIC-Flächen ausgewertet. Dabei wurden von den Pyrolyseprodukten, die aus den Phenolbausteinen entstehen, die folgenden Peaks berücksichtigt und deren Flächen addiert: Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Phenol, o-Kresol, p-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol, Trimethylphenol, Di- und Trimere. Beim Melaminharz können neben dem breiten Melaminsignal auch die Flächen der methoxymethylierten Melamine einbezogen werden. Da diese aber nur in den ungehärteten Harzen vorkommen, nicht aber in den Copolymeren, wurden zwei Kalibrierkurven ermittelt, um zu prüfen, welche Methode besser zur Bestimmung der Zusammensetzung geeignet ist. Die niedermolekularen Spaltprodukte zwischen eins und drei Minuten wurden nicht berücksichtigt. In Tabelle 3.42 und Tabelle 3.43 sind die bestimmten Flächenanteile von Melamin gegeben.

Tabelle 3.42: Flächenanteile der Melaminharzprodukte bei Kalibrierung mit ungehärteten Harzmischungen bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C (Melamin TIC: 13-16 min; Summe-Melamin TIC: 13-16 min plus methoxymethylierte Melamine).

Melaminharz- Anteil in Gew.-%	Melamin-Flächenanteil \pm Standardabweichung in %	
	Melamin TIC	Summe-Melamin TIC
0,0	0,0	0,0
16,2	11,5 \pm 0,1	11,9 \pm 0,1
42,8	34,4 \pm 0,1	40,2 \pm 1,9
63,5	63,0 \pm 0,6	70,8 \pm 0,6
80,3	89,2 \pm 0,6	92,3 \pm 0,1
94,0	98,1 \pm 0,5	98,7 \pm 0,3
100,0	100,0	100,0

Es fällt auf, dass die Flächenanteile von Methylmelaminen sowie der Summe von Methylmelaminen und Methoxymethylmelaminen bei niedrigen und bei hohen Anteilen des Melaminharzes nahezu gleich sind, während sie sich im mittleren Bereich um bis zu acht Prozent unterscheiden. Somit wird vor allem in diesem Bereich erkennbar sein, ob es sinnvoll ist, die methoxymethylierten Melamine zu berücksichtigen.

Tabelle 3.43: Flächenanteile der Melaminharzprodukte bei Messung der vernetzten Phenol-Melaminharze bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C.

Probe	Melaminharz-Anteil in Gew.-%	Melamin-Flächenanteil in %
		Melamin TIC
CP1	14,8	10,3 ± 0,3
CP2	31,6	26,7 ± 0,3
CP3	36,4	30,9 ± 0,9
CP4	58,1	61,7 ± 0,4
CP5	75,2	84,5 ± 0,9
CP6	80,6	90,0 ± 0,2
CP7	90,4	97,0 ± 0,1

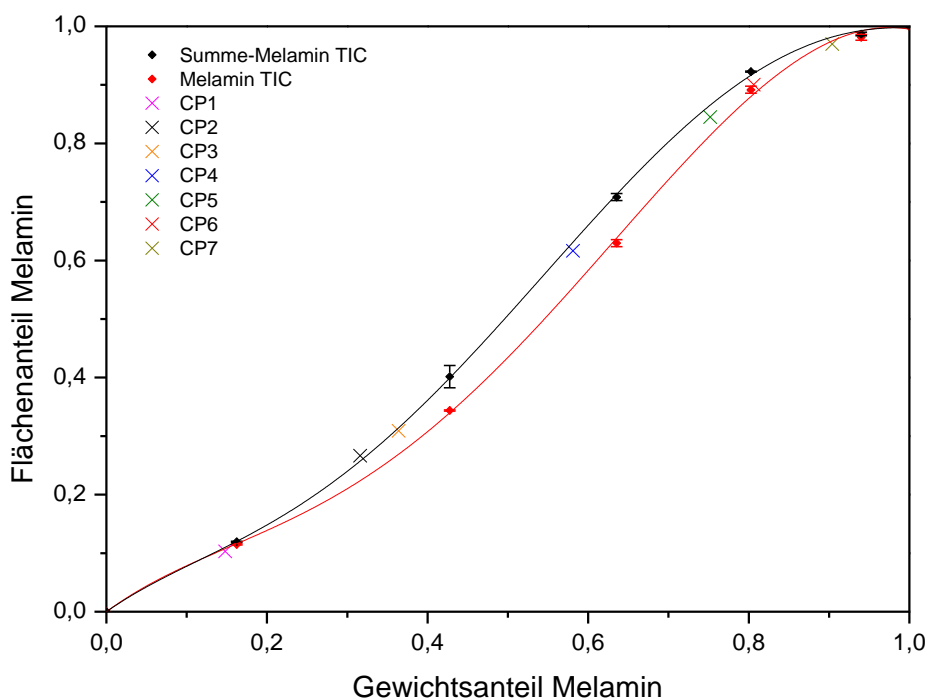


Abbildung 3.87: Auftragung der Flächenanteile der Melaminharzprodukte gegen den Gewichtsanteil von Melamin in den Mischungen ungehärteter Harze, Melamin TIC (rot), Summe-Melamin TIC (schwarz). Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau), CP5 (grün), CP6 (rot) und CP7 (dunkelgelb).

In Abbildung 3.87 sind die Kalibrierkurven sowie die Messpunkte der Copolymeren dargestellt. Zur Anpassung der Kalibrierkurven wurden Polynome fünften Grades verwendet. Anhand der Lage der Kurven und der Messpunkte der Copolymeren ist ersichtlich, dass die Übereinstimmung bei den meisten Copolymeren besser ist, wenn die methoxymethylierten Melamine berücksichtigt werden. In Tabelle 3.44 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 3.44: Ermittelte Gewichtsanteile von Melamin in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis ungehärteter Harze.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Einwaage / NMR	14,8	31,6	36,4	58,1	75,2	80,6	90,4
Melamin TIC	14,1 ± 0,6	36,2 ± 0,3	40,1 ± 0,8	62,1 ± 0,4	77,5 ± 0,7	82,0 ± 0,2	89,6 ± 0,2
Summe TIC	14,0 ± 0,4	32,5 ± 0,3	36,1 ± 0,7	57,2 ± 0,3	73,5 ± 0,7	78,6 ± 0,1	87,8 ± 0,2

Insgesamt werden die Zusammensetzungen der vernetzten Copolymeren sehr gut wiedergegeben. Dabei ist die Übereinstimmung außer im Fall von CP6 und CP7, den Copolymeren mit den höchsten Melaminharzanteilen, stets bei der Kalibrierung besser, bei der die methoxymethylierten Melamine berücksichtigt wurden. Die Abweichungen betragen dann nur bis zu etwa 2,5 %. Wird hingegen nur die Fläche des breiten Melaminsignals für die Erstellung der Kalibrierkurve verwendet, so sind die Abweichungen, vor allem bei Melaminharzanteilen zwischen dreißig und siebzig Prozent, größer. Somit wirkt sich insbesondere in diesem Bereich die Berücksichtigung der methoxymethylierten Melamine positiv auf die Ergebnisse aus. In den Randbereichen ist der Einfluss auf die Flächenanteile jedoch geringer, sodass die beiden Kalibrierkurven etwa gleich verlaufen.

Der Grund dafür, dass die methoxymethylierten Melamine in die Kalibrierung einbezogen werden sollten, liegt auf der Hand: Das Melaminharz wird bei der Aushärtung aus diesen aufgebaut, bei der Pyrolyse entstehen hingegen Methylmelamine. Im Pyrogramm der ausgehärteten Copolymeren tauchen die ehemaligen Methoxymethylmelamine demnach im Bereich des breiten Melaminsignals auf und erhöhen somit dessen Fläche. Dadurch werden für die Melaminharzanteile in den Copolymeren zu hohe Werte erhalten, wenn die Kalibrierung nur die Methylmelamine berücksichtigt.

In Abbildung 3.74 wurde das Pyrogramm des ungehärteten Melaminharzes gezeigt, welches bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C erhalten wurde. Es wurden jedoch auch Messungen bei anderen Temperaturen im Bereich von 200 bis 800°C durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei niedrigen Temperaturen bis 300°C ausschließlich die methoxymethylierten Melamine detektiert werden. Somit liegen in der Harzlösung wahrscheinlich nur diese vor und die Methylmelamine, die bei höheren Temperaturen beobachtet wurden, entstehen durch Spaltung der Methoxymethylgruppe während der Pyrolyse. Dadurch steigt der Anteil der Methylmelamine bis 700°C an.

Die niedrigen Temperaturen sind jedoch für die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymeren ungeeignet, da die ausgehärteten Harze erst oberhalb von 400°C zu nennenswerten Anteilen pyrolytisch abgebaut werden. Um zu prüfen inwiefern sich die Pyrolysetemperatur auf die Qualität der Ergebnisse auswirkt, wurde die gezeigte Kalibrierung bei anderen Temperaturen wiederholt. Hierbei zeigte sich, dass die Methode prinzipiell zwischen 400°C und 800°C angewendet werden kann. Die Abweichungen zwischen tatsächlichen und ermittelten Zusammensetzungen sind in der Regel aber größer als bei der gezeigten Kalibrierung. Bei 400°C und 800°C ergaben sich dabei mit bis elf Prozent die größten Abweichungen.

Eine Pyrolysetemperatur von 400°C ist zu niedrig, da hierbei nur ein geringer Teil der ausgehärteten Harze abgebaut wird (s. Abbildung 3.52 und Abbildung 3.73). Bei 800°C findet hingegen zu größeren Anteilen Zersetzung der aromatischen Strukturen statt, sodass zahlreiche kleine Bruchstücke entstehen, die nicht erfasst werden. Tendenziell werden bei hohen Temperaturen zu hohe Melaminharzanteile erhalten, bei niedrigeren hingegen zu niedrige.

Auf die Bestimmung der Zusammensetzung können mehrere Faktoren einen Einfluss haben. Dabei können einerseits die unterschiedlichen Anteile der Rußbildung bei Phenol- und Melaminharz eine Rolle spielen. Andererseits ist die Tatsache, dass die Zusammensetzungen der Pyrolyseprodukte zwischen ungehärteten und ausgehärteten Harzen unterschiedlich sind, von Bedeutung, wobei die Temperatur maßgeblichen Einfluss auf Art und Menge der entstehenden Spaltprodukte hat. Somit kann die Temperatur analog zu anderen Copolymersystemen dazu genutzt werden, geeignete Kalibrierbedingungen zu ermitteln. Die verwendeten 600°C stellten dabei ein Optimum dar, bei dem sich die unterschiedlichen Einflüsse weitestgehend ausglich, wohingegen andere Pyrolysetemperaturen weniger für die Kalibrierung geeignet waren. Die Kalibrierung basiert zwar auf Mischungen der Ausgangsharze, doch zur Bestimmung der optimalen Pyrolysebedingungen werden Copolymere bekannter Zusammensetzung benötigt, da ansonsten nicht geprüft werden kann, ob eine geeignete Temperatur gewählt wurde. Dies wäre zwar bei einem bereits untersuchten Harzsystem nicht notwendig und es könnte bei der Suche nach geeigneten Bedingungen auf vorhandene Literaturdaten zurückgegriffen werden, auf andere Phenol-Melaminharze wären die Bedingungen aber wahrscheinlich nicht übertragbar.

3.3.3 Kalibrierung basierend auf Blends vernetzter Harze

Bei der Kalibrierung mit ungehärteten Harzen konnten bereits gute Ergebnisse erzielt werden. Dabei war jedoch festzustellen, dass eine deutliche Temperaturabhängigkeit vorhanden ist, und dass die methoxymethylierten Melamine, die nur bei der Pyrolyse ungehärteter Proben entstehen, ebenfalls Einfluss haben. Die chemische Struktur der ausgehärteten Homopolymeren ist denen der Copolymeren ähnlicher als die der unvernetzten Ausgangsharze. Daher könnte sich eine Kalibrierung unter Verwendung vernetzter Homopolymere positiv auf die Bestimmung der Copolymerzusammensetzungen auswirken. Aus diesem Grund wurden mit

Hilfe der Kryomühle aus den gehärteten Phenol- und Melaminharzen Blends unterschiedlicher Zusammensetzungen hergestellt. Diese Blends wurden anschließend zur Erstellung einer Kalibrierung bei 600°C verwendet. Es wurden jeweils $250 \pm 50 \mu\text{g}$ eingewogen und das Splitverhältnis lag bei 1:200.

In Tabelle 3.45 sind die gemessenen Flächenanteile des Melaminpeaks zusammengefasst. Da in den Pyrogrammen der Blends keine methoxymethylierten Melamine vorhanden sind, ist hier eine Unterscheidung analog zu Tabelle 3.42 nicht notwendig. Es wurde lediglich das breite Melaminsignal integriert. Von den Pyrolyseprodukten des Phenolharzes wurden die gleichen Peaks berücksichtigt, wie bei der Kalibrierung mit den ungehärteten Harzen. Für die Copolymere wurden die Daten aus Tabelle 3.43 verwendet.

Damit die Ergebnisse in diesem Abschnitt gut mit denen der Kalibrierung im vorangegangenen Abschnitt verglichen werden können, wurde die Berechnung der Zusammensetzung der Homopolymerblends auf ungehärtete Harze bezogen. Hierzu wurde berücksichtigt, dass es sich bei diesen Kalibriersubstanzen um ausgehärtete Harze handelt, bei welchen das Ausdampfen der Kondensationsprodukte bereits stattgefunden hat. Um die Zusammensetzungen mit denen der Copolymeren vergleichen zu können, musste an dieser Stelle folglich berechnet werden, welche Zusammensetzung die Blends hätten, wenn sie noch nicht ausgehärtet gewesen wären. Hierfür wurde die Einwaage der ausgehärteten Harze durch den Anteil des Feststoffgehaltes geteilt, der nach dem Aushärten verbleibt (Melaminharz: 71,5 %; Phenolharz: 89,6 %). Bei der Berechnung der Zusammensetzung der Homopolymerblends wurde zudem das enthaltene Restlösungsmittel (7 Gew.-%) im ausgehärteten Phenolharz berücksichtigt, indem die Einwaage des Phenolharzes mit dem Faktor 0,93 korrigiert wurde.

Tabelle 3.45: Flächenanteile des Melaminsignals bei Kalibrierung mit Blends der vernetzten Harze bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C.

Melaminharz-Anteil in Gew.-%	Melamin-Flächenanteil (TIC) \pm Standardabweichung in %
0,0	0,0
13,1	$5,6 \pm 0,1$
36,7	$17,3 \pm 1,2$
57,3	$33,0 \pm 3,0$
75,8	$54,1 \pm 3,6$
92,2	$85,0 \pm 0,7$
100,0	100,0

In Abbildung 3.88 ist die Auftragung der Flächenanteile des Melaminpeaks gegen dessen Gewichtsanteil dargestellt. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die Abweichungen hier deutlich größer sind als bei der Kalibrierung mit den ungehärteten Harzen. In Tabelle 3.46 sind die ermittelten Zusammensetzungen der Copolymeren gegeben. Für die Melaminharzanteile werden systematisch um bis zu etwa zwanzig Prozent zu hohe Werte erhalten.

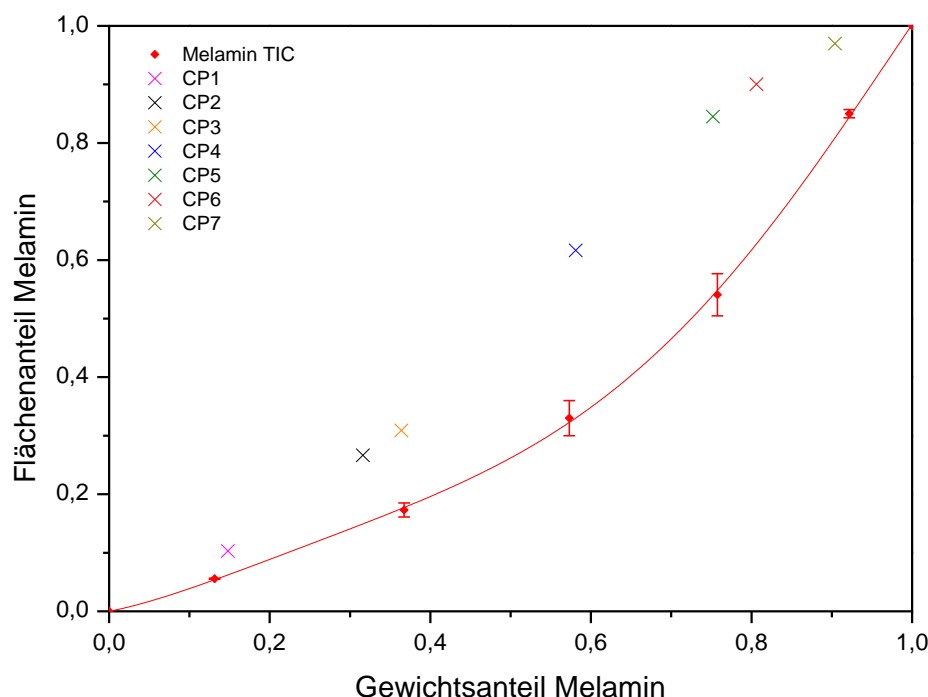


Abbildung 3.88: Auftragung der Flächenanteile der Melaminharzprodukte (TIC) gegen den Gewichtsanteil von Melamin in den Homopolymerblends. Mit X gekennzeichnet sind die Flächenanteile, die für die Copolymere erhalten wurden, CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau), CP5 (grün), CP6 (rot) und CP7 (dunkelgelb).

Tabelle 3.46: Ermittelte Gewichtsanteile von Melamin in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Homopolymerblends.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Einwaage / NMR	14,8	31,6	36,4	58,1	75,2	80,6	90,4
Melamin TIC	22,6 ± 0,7	50,7 ± 0,4	55,9 ± 0,9	80,0 ± 0,2	92,3 ± 0,5	95,0 ± 0,1	98,4 ± 0,1

Obwohl die Homopolymerblends den Copolymeren strukturell ähnlicher sind als die unvernetzten Harze, erhält man dennoch deutlich schlechtere Übereinstimmungen mit den Referenzzusammensetzungen. Dies ist zunächst schwer verständlich. Daher wurde eine Analyse der apparenten Responsefaktoren vorgenommen, um festzustellen, ob die Abweichungen primär auf das Phenol- oder auf das Melaminharz zurückzuführen sind. Analog zu den Einflüssen, die bei den Untersuchungen der Copolymeren aus MMA und nBA festgestellt wurden, könnte auch bei dem hier vorliegenden Copolymersystem ein Einfluss durch die Mikrostruktur der Polymeren bestehen.

Abbildung 3.89 stellt die apparenten Responsefaktoren der beiden Harze für die Homopolymerblends, die Mischungen unvernetzter Harze und die Copolymere gegenüber. Dabei sind mehrere Dinge bemerkenswert: Die Standardabweichungen einiger Messpunkte sind beträchtlich. Dies lässt sich vermutlich auf ungenaue Einwaagen zurückführen. Zudem kann beobach-

tet werden, dass die Responsefaktoren bei beiden Harzen mit zunehmendem Melaminharzanteil abnehmen. Das gilt sowohl für die vernetzten Homo- als auch Copolymere, ist aber für Copolymere deutlich stärker ausgeprägt, was auf einen deutlich erkennbaren Effekt der Copolymerisation schließen lässt.

Ausschlaggebend für Kalibrierungen, die auf Flächenverhältnissen basieren, ist jedoch der Vergleich der Verläufe der Responsefaktoren zwischen den Copolymeren und dem verwendeten Blendsystem. Bei Melamin (links) folgen die Responsefaktoren der Copolymeren (X) und der Blends unvernetzter Harzmischungen (▲) einer gemeinsamen Kurve. Das heißt, dass bei gleicher Melaminmenge in etwa auch die gleichen Peakflächen erhalten werden. Beim Phenolharz (rechts) kann ebenfalls beobachtet werden, dass die Responsefaktoren von Copolymeren und unvernetzten Harzmischungen auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Insgesamt führt dies dazu, dass die Kalibrierung mit Mischungen der unvernetzten Harze gute Resultate hervorbringt.

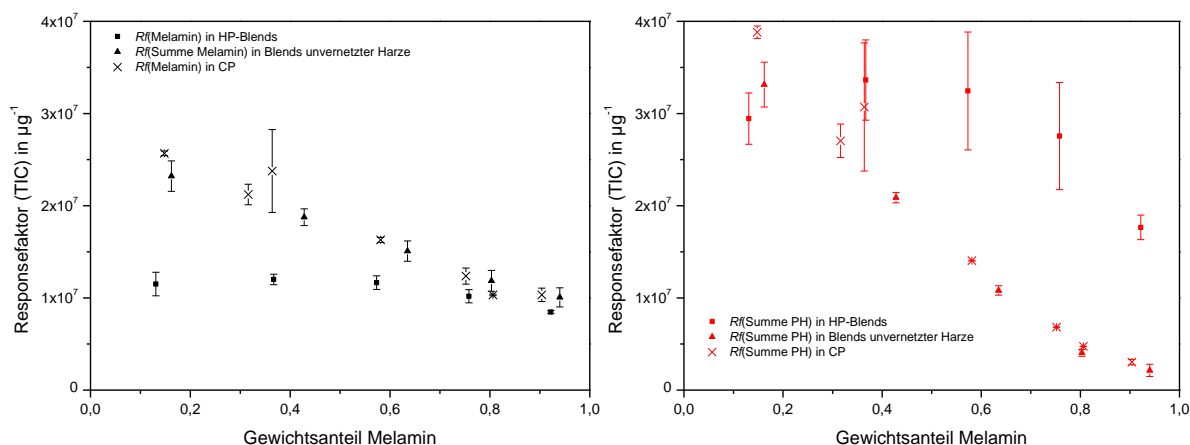


Abbildung 3.89: Vergleich der apparenten Responsefaktoren (TIC) von Melamin (schwarz) und der Summe der Phenolharzprodukte (rot) in den Homopolymerblends (■), den Blends unvernetzter Harze (▲) und den Copolymeren (X) bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C, aufgetragen gegen den Gewichtsanteil von Melamin.

Im Gegensatz dazu sind die Melamin-Responsefaktoren bei den Blends der vernetzten Homopolymeren (■) deutlich niedriger als bei den Copolymeren. Bei hohen Melaminharzanteilen gleichen sie sich jedoch an. Während bei vernetzten Homopolymeren demnach stets ein relativ konstanter Anteil des zu Verfügung stehenden Melamins freigesetzt wird, führt die Anwesenheit von Phenol in den vernetzten Copolymeren dazu, dass ein größerer Anteil des enthaltenen Melamins freigesetzt wird. Dieser Anteil ist dabei umso höher, je höher der Phenolharzanteil des Copolymeren ist, was ein Beleg für die gegenseitige Beeinflussung von Phenol- und Melamineinheiten in einem vernetzten Copolymeren ist. Es ist somit ein ähnlicher Effekt wie bei Copolymeren aus MMA und nBA zu beobachten. Dort stieg in Copolymeren der Anteil des freigesetzten nBA-Monomeren aus den enthaltenen nBA-Einheiten mit dem MMA-Anteil an.

Ein möglicher Grund für diese Beobachtungen könnte demnach, wie auch beim nBA, darin liegen, dass bei der Pyrolyse von Copolymeren aus den Melamineinheiten zu einem geringeren Anteil Nebenprodukte gebildet werden als bei der Pyrolyse des reinen vernetzten Melaminharzes. Die meisten dieser Nebenprodukte ließen sich aufgrund enthaltener Amingruppen und den daraus resultierenden sehr breiten Signalen nicht quantifizieren und würden deshalb bei der Kalibrierung nicht erfasst. Wenn die Annahme zutrifft, würden in Copolymeren stattdessen vermehrt das Melamin sowie dessen Methylderivate entstehen, was zu einem Anstieg der Flächenanteile des Melaminsignals führt.

Ein weiterer möglicher Grund für das beobachtete Verhalten könnte auch in dem Vernetzungsgrad der ausgehärteten Harze bestehen, ähnlich wie es bei den vernetzten Poly(meth)acrylaten der Fall war. Durch den Einbau der Phenoleinheiten, welche nur maximal drei Verknüpfungspunkte zur Verfügung stellen, reduziert sich der maximale Vernetzungsgrad bei den Copolymeren gegenüber dem reinen ausgehärteten Melaminharz, in dem jede Melamineinheit bis zu sechs Verknüpfungspunkte aufweist. Aus sterischen Gründen könnte in Copolymeren mit dem Phenolharz ein geringerer Anteil der Amingruppen des Melaminharzes mit dem Netzwerk verknüpft sein, als es im reinen Melaminharz der Fall ist. Dieser niedrigere Vernetzungsgrad der ausgehärteten Copolymeren könnte deshalb dazu beitragen, dass höhere apparente Responsefaktoren für Melaminderivate beobachtet werden.

Beim Phenolharz ist zu erkennen, dass die Responsefaktoren der Copolymeren kleiner sind als die der vernetzten Homopolymerblends. In den Copolymeren führt die Anwesenheit von Melamin somit zu einer Abnahme der apparenten Responsefaktoren der Phenolharzprodukte gegenüber dem reinen vernetzten Phenolharz. Da durch den Einbau der Melamineinheiten der Vernetzungsgrad bei den Copolymeren gegenüber dem reinen vernetzten Phenolharz ansteigt, ist möglicherweise die mittlere Anzahl an Bindungen, über die die Phenoleinheiten mit dem Netzwerk verknüpft sind, in den Copolymeren höher als im reinen ausgehärteten Phenolharz. Dies könnte zu niedrigeren apparenten Responsefaktoren für die Pyrolyseprodukte aus den Phenolharzanteilen führen. Einen entscheidenden Hinweis hierauf geben die in Abbildung 3.86 dargestellten Pyrogramme der vernetzten Copolymere, in denen deutlich zu erkennen ist, dass bei Copolymeren, die höhere Melaminharzanteile aufweisen, aus den Phenolharzanteilen hauptsächlich Phenolderivate mit mehr Methylgruppen (insbesondere Trimethylphenol) freigesetzt werden. Zur Freisetzung solcher Pyrolyseprodukte müssen jedoch mehr Bindungsbrüche stattfinden als bei der Freisetzung von Kresolen oder Phenol, was die Wahrscheinlichkeit der Entstehung dieser Pyrolyseprodukte absenkt. Zusammen mit dem umgekehrten Effekt beim Melamin, bei dem in Copolymeren weniger Bindungsbrüche notwendig sind als im reinen ausgehärteten Melaminharz, ergeben sich letztlich deutlich zu hohe Melaminflächenanteile für die Copolymere und damit falsche Zusammensetzungen.

Darüber hinaus könnte bei den Harzen auch der Anteil der Rußbildung eine Rolle spielen. Die Rußbildung bei der Pyrolyse vernetzter Harze ist auf H-Abstraktionen im Anschluss an Bindungsbrüche sowie auf die Freisetzung von Wasserstoff zurückzuführen.⁷⁹ Findet die Spaltung

beispielsweise an einer Methylenbrücke statt, so verbleiben zwei Radikale, eines an der Methylengruppe und eines am Aromaten, die in der Folge ein Wasserstoffatom von einer anderen Stelle des Polymeren abstrahieren können. Dabei entstehen letztlich flüchtige Moleküle, insbesondere Phenol- und Melaminderivate, die die Netzwerkstruktur verlassen. Da jedoch nicht ausreichend Wasserstoffatome vorhanden sind, um alle entstehenden Radikale sättigen zu können, verbleiben am Ende kondensierte aromatische Strukturen.⁷⁹ Für die beiden vernetzten Homopolymere resultieren hieraus definierte Rußanteile. In vernetzten Copolymeren hingegen werden die Rußanteile möglicherweise aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten von aromatischen und aminischen Radikalen beeinflusst. Dies hätte wiederum Einfluss auf die Wahrscheinlichkeiten zur Freisetzung von Phenol- bzw. Melaminderivaten. Die Anwesenheit von Phenol könnte somit die Wahrscheinlichkeit der Freisetzung von Melamin gegenüber dem reinen vernetzten Melaminharz dadurch erhöhen, dass ausreichend Wasserstoffatome zur Verfügung gestellt werden. Umgekehrt würde die H-Abstraktion durch Melamine zu erhöhter Rußbildung aus Phenolbausteinen führen. Diese Hypothese stünde im Einklang mit den gegenüber den vernetzten Harzen erhöhten Responsefaktoren des Melaminharzes und den verringerten Responsefaktoren des Phenolharzes in den Copolymeren. Hiermit lassen sich die Unterschiede in den Responsefaktoren für Copolymere und Blends der vernetzten Harze erklären, nicht jedoch, weshalb die Unterschiede zwischen Copolymeren und Ausgangsharzen so gering sind.

Um diese Hypothese zu prüfen wurde untersucht, ob sich die beobachteten Veränderungen der Responsefaktoren auch in den Gewichtsverlusten der TGA widerspiegeln. Deshalb wurden von allen vernetzten Copolymeren und den beiden vernetzten Homopolymeren TGA-Messungen durchgeführt. Die Kurven sind in Abbildung 3.90 dargestellt.

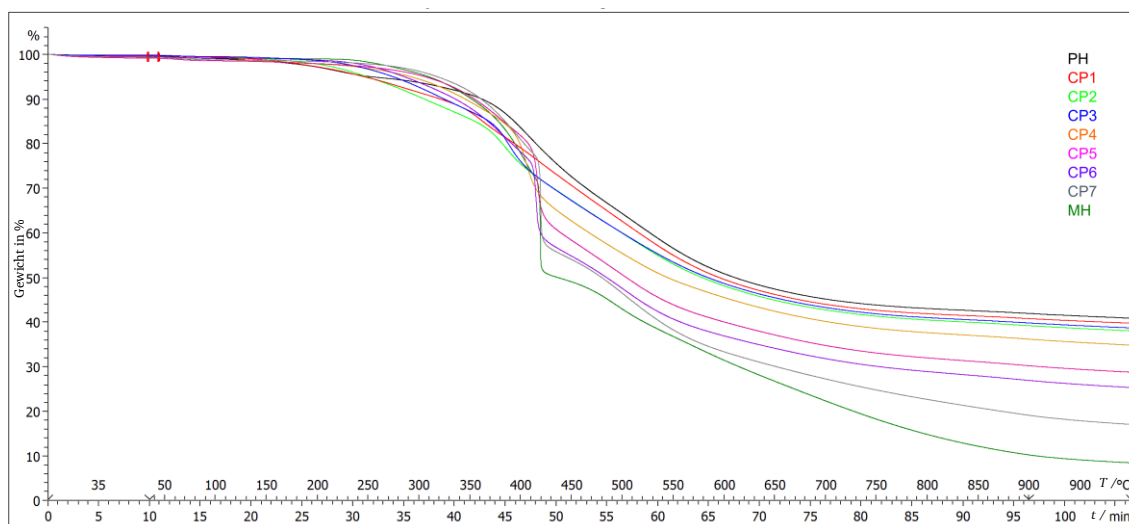


Abbildung 3.90: Vergleich der TGA-Kurven der ausgehärteten Phenol-Melaminharze sowie der Homopolymeren.

In den gezeigten TGA-Kurven ist ersichtlich, dass die Gewichtsabnahme des Phenolharzes zwischen 400°C und 900°C kleiner ist als die des Melaminharzes. Für die Copolymere werden Kurvenverläufe beobachtet, die zwischen denen der beiden Homopolymeren liegen. Dabei

steigt der Gewichtsverlust innerhalb der Reihe der Copolymeren mit dem Melaminharzanteil an und entspricht somit den Erwartungen.

Bei allen Kurven wurde im Abstand von 100°C der Gewichtsverlust ermittelt und in Abhängigkeit des Melaminharzanteils aufgetragen. Zusätzlich wurden auch TGA-Messungen der Homopolymerblends durchgeführt, um sie mit denen der Copolymeren vergleichen zu können. Bei allen Werten wurden die Restlösungsmittelmengen berücksichtigt, was jedoch nichts an den qualitativen Ergebnissen verändert. In Abbildung 3.91 sind die ermittelten Gewichtsverluste bei Temperaturen von 400°C, 500°C, 600°C und 800°C dargestellt.

Beim Vergleich der Gewichtsverluste der Copolymeren mit denen der Blends bei den jeweiligen Temperaturen fällt auf, dass die Copolymere in der Regel signifikant niedrigere Gewichtsverluste aufweisen. So beträgt beispielsweise der Gewichtsverlust bei 600°C für das Blend mit etwa 60 Gew.-% Melamin 59,7 %, der Gewichtsverlust des Copolymeren mit etwa demselben Melaminharzanteil hingegen nur 51,4 %. Während die Blends wie erwartet näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigen, verlaufen die Gewichtsverluste der Copolymeren auf gekrümmten Kurven unterhalb dieser Geraden. Das heißt, dass die Copolymere entweder zu einem höheren Anteil Ruß bilden, oder dass sie erst bei höheren Temperaturen abgebaut werden als Blends mit einer entsprechenden Zusammensetzung. Da die Abweichungen nicht mit steigender Temperatur abnehmen, was sie eigentlich tun müssten, wenn letzteres der Fall wäre, spricht dies eher für eine erhöhte Rußbildung bei der Pyrolyse der Copolymeren im Vergleich zu den Homopolymerblends.

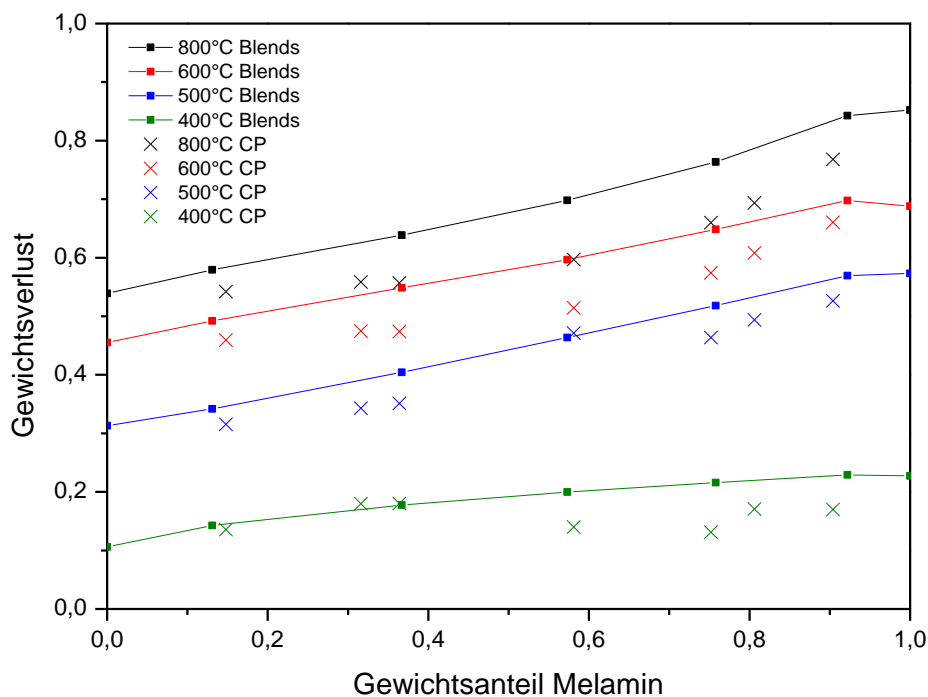


Abbildung 3.91: Auftragung der Gewichtsverluste von Homopolymerblends (■) und Copolymeren (X) bei TGA-Messungen in Abhängigkeit des Melaminanteils, bei 800°C (schwarz), 600°C (rot), 500°C (blau) und 400°C (grün).

Die Ergebnisse der TGA-Messungen stehen somit in Einklang mit den Ergebnissen der Messungen mit der Py-GC/MS. Bei beiden Methoden wurde ein deutlicher Einfluss durch die Mikrostruktur beobachtet. In der Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren auf Basis von Homopolymerblends verursacht dieser Einfluss wiederum deutliche Abweichungen von den Referenzzusammensetzungen. Von der erhöhten Rußbildung sind beide Harzbestandteile jedoch vermutlich nicht in gleichem Maße betroffen, sondern die Phenolanteile signifikant stärker als die Melaminanteile. Ansonsten müssten sich die Effekte bei der Bestimmung der Flächenanteile ausgleichen.

Bei der Kalibrierung unter Verwendung unvernetzter Harzen wurde festgestellt, dass die Qualität der Ergebnisse deutlich von der verwendeten Pyrolysetemperatur abhängt. Deshalb wurde auch für die Homopolymerblends untersucht, welchen Einfluss die Pyrolysetemperatur auf die Zusammensetzungsbestimmung hat. Dabei ergaben sich jedoch keine wesentlichen Unterschiede zur oben diskutierten Kalibrierung bei 600°C. Bei allen Temperaturen wurde deutlich höhere als die tatsächlichen Melaminharzanteile erhalten.

Letztlich stellt die Kalibrierung unter Verwendung der vernetzten Homopolymeren keine geeignete Methode für eine verlässliche Bestimmung der Zusammensetzung der vernetzten Copolymeren dar. Aufgrund der unterschiedlichen apparenten Responsefaktoren der Copolymeren und der vernetzten Homopolymeren resultieren bei der Zusammensetzungsbestimmung über die Flächenanteile erhebliche Fehler in den Copolymerzusammensetzungen. Aus demselben Grund kann auch eine Kalibrierung unter Verwendung der absoluten Peakflächen nicht zum Erfolg führen. Die Analyse der apparenten Responsefaktoren der individuellen Pyrolyseprodukte (zum Beispiel von Trimethylphenol, von den Dimethylphenolen, sowie von spezifischen Massenspuren des Melaminsignals) belegt, dass deren Verteilung ebenfalls von der Copolymerzusammensetzung abhängig ist. Somit können auch die Peakflächen der individuellen Pyrolyseprodukte nicht für eine zufriedenstellende Kalibrierung verwendet werden.

3.3.4 Kalibrierung basierend auf Copolymeren

Nachdem festgestellt werden konnte, dass eine auf unvernetzten Harzen basierende Kalibrierung gut geeignet ist die Zusammensetzung der vernetzten Copolymeren zu ermitteln, wenn eine Pyrolysetemperatur von 600°C gewählt wird, es bei anderen Temperaturen jedoch zu etwas größeren Abweichungen kommt, sollte abschließend noch geprüft werden, wie gut eine auf Copolymeren basierende Kalibrierung geeignet ist. Hierzu wurden die Kalibrierkurven unter Verwendung von sechs der sieben Copolymeren erstellt, sodass jeweils die Zusammensetzung eines Copolymeren nicht in die Kalibrierung einbezogen war und dessen Zusammensetzung bestimmt werden konnte. Die erhaltenen Kalibrierkurven bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C sind in Abbildung 3.92 dargestellt. Zur Anpassung der Messpunkte wurde ein Polynom vierten Grades verwendet. Zusätzlich sind darin auch die Kalibrierkurven auf Basis der Blends unvernetzter Harze sowie der Homopolymerblends aus den vorangegangenen Abschnitten gezeigt.

Beim Vergleich der Copolymer-Kalibrierkurven fällt auf, dass diese nahezu deckungsgleich verlaufen. Dadurch sollte eine gute Übereinstimmung der frei bestimmbar Copolymerzusammensetzungen mit den Referenzdaten resultieren. Auch die Kalibrierkurve, die bei Verwendung der unvernetzten Harzmischungen ermittelt wurde, verläuft weitgehend identisch mit denen der Copolymeren. Die Ergebnisse, die damit erzielt werden können sind folglich in etwa gleich wie bei der Copolymerkalibrierung. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Kalibrierkurve auf Basis der Blends der vernetzten Homopolymere erheblich, was zu den oben diskutierten Abweichungen führt. Tabelle 3.47 fasst die Ergebnisse der Kalibrierung mit Copolymeren zusammen.

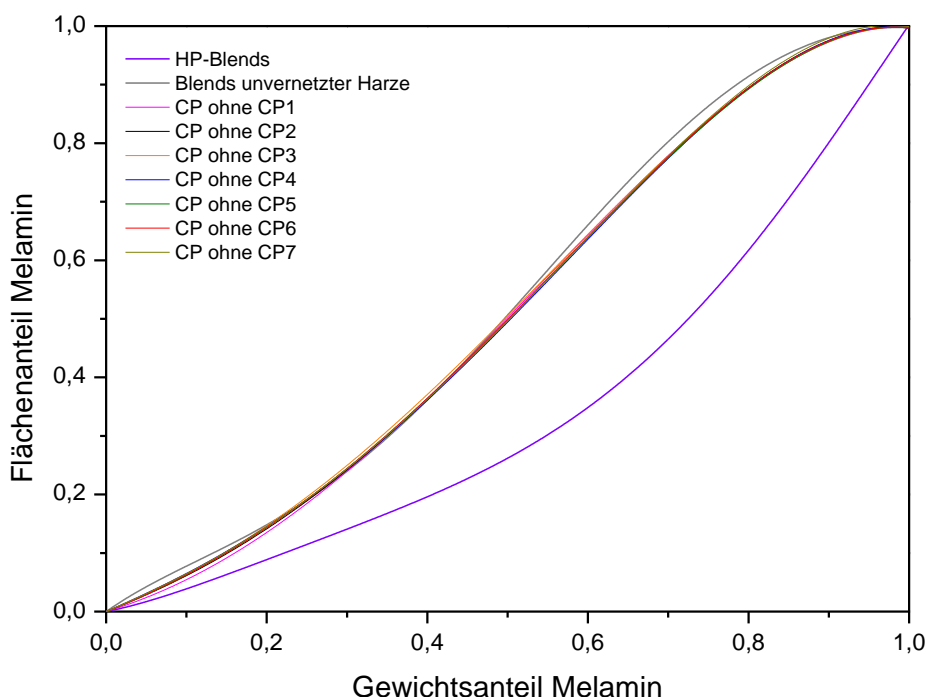


Abbildung 3.92: Auftragung der Kalibrierkurven bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C basierend auf Flächenanteilen des Melaminsignals gegen den Gewichtsanteil bei Homopolymerblends (violett), Blends unvernetzter Harze (grau) und Copolymeren. Freie Copolymere: CP1 (pink), CP2 (schwarz), CP3 (orange), CP4 (blau) und CP5 (grün), CP6 (rot), CP7 (dunkelgelb).

Tabelle 3.47: Ermittelte Gewichtsanteile von Melamin in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Copolymeren.

Kalibriermethode	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Einwaage / NMR	14,8	31,6	36,4	58,1	75,2	80,6	90,4
Melamin TIC	16,5 ± 0,3	32,2 ± 0,3	35,1 ± 0,8	58,7 ± 0,3	75,8 ± 0,7	80,7 ± 0,2	88,6 ± 0,1

Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Referenzdaten ist vor allem bei Zusammensetzungen mit dreißig bis achtzig Prozent Melaminharzanteil sehr gut. In diesem Bereich liegen die Abweichungen meist bei weniger als einem Prozent. In den Randbereichen sind die

Abweichungen mit bis zu zwei Prozent zwar etwas größer, aber immer noch gut. Hier ist der Abstand zwischen den Kalibrierpunkten recht groß, weshalb die Anpassung mit einem Polynom nicht ganz zuverlässig ist. Insgesamt sind die Übereinstimmungen aber nur geringfügig besser als bei der Kalibrierung mit den unvernetzten Harzmischungen bei 600°C.

Um die Belastbarkeit der Methode zu testen wurden auch Kalibrierkurven aus fünf Messpunkten erstellt und die Zusammensetzungen von zwei freien Copolymeren bestimmt. Auch hierbei resultieren noch gute Ergebnisse, wobei die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Werten und den Referenzdaten geringfügig höher lagen. Für eine Kalibrierung sollten demnach mindestens fünf, besser aber sechs oder mehr Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen verwendet werden.

Es wurde weiterhin geprüft, ob die Pyrolysetemperatur einen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse hat, wie es bei den Blends unvernetzter Harze der Fall war. In Abbildung 3.93 sind die Kalibrierkurven für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Darin wird deutlich, dass der Flächenanteil des Melamins mit steigender Temperatur sinkt. Bei niedrigen Temperaturen liegt dies vermutlich an der unterschiedlichen Stabilität der Polymernetzwerke, was in Einklang mit den TGA-Messungen ist. Bei hohen Temperaturen hingegen werden die aus dem Melaminharz resultierenden Pyrolyseprodukte weiter gespalten, wodurch niedermolekulare Produkte entstehen. Dies geht mit einer Abnahme der Peakfläche des Melaminsignals einher.

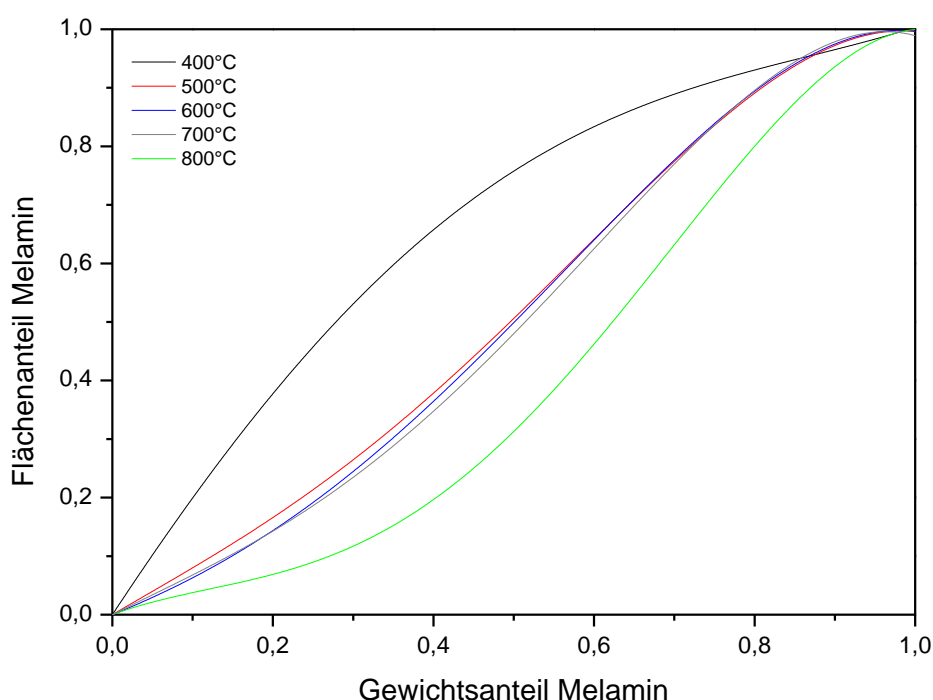


Abbildung 3.93: Vergleich der Copolymer-Kalibrierkurven bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen: 400°C (schwarz), 500°C (rot), 600°C (blau), 700°C (grau) und 800°C (grün).

Obwohl sich die Kalibrierkurven bei den unterschiedlichen Temperaturen deutlich unterscheiden, wurde bei jeder Temperatur eine gute Übereinstimmung der Copolymerzusammensetzungen mit den Referenzdaten erhalten. Die Abweichungen waren in der Regel kleiner als

zwei Prozent. Somit konnte in Bezug auf copolymerbasierte Kalibrierungen keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit auf die Qualität der Ergebnisse festgestellt werden. Da die Kalibrierkurven für 500°C, 600°C und 700°C nahezu deckungsgleich sind, haben auch geringfügige Veränderungen der Messbedingungen keinen Einfluss.

Letztlich stellt die Verwendung von Copolymeren für die Erstellung der Kalibrierkurve die bestmögliche Option dar. Sie führt zu den genauesten Ergebnissen und kann zudem bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen eingesetzt werden, ohne dass es zu großen Abweichungen bei der Zusammensetzungsbestimmung kommt. Die Vorgänge in der Pyrolyse eines Phenol-Melaminharzes lassen sich mit anderen als Copolymerproben nicht vollständig abbilden. Dies entspricht den Beobachtungen bei allen weiteren Copolymersystemen in dieser Arbeit, die eine Abhängigkeit der Pyrolyse von der Mikrostruktur zeigten.

Zwar ist die Probenvorbereitung bei Verwendung der unvernetzten Ausgangsharze erheblich einfacher und auch mit geringerem Aufwand verbunden als die Herstellung vernetzter Copolymere, jedoch kann eine verlässliche Kalibrierung nur erzielt werden, wenn das für die Kalibrierung eingesetzte Polymer eine identische chemische Struktur aufweist, wie die zu untersuchenden Proben. Dies ist nur bei Copolymeren gegeben, die aus den identischen Monomeren aufgebaut sind. Eine auf Copolymeren basierende Kalibrierung führte bei allen in dieser Arbeit untersuchten Polymersystemen zu korrekten Ergebnissen.

4 Zusammenfassung

Im Zuge der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren mit Hilfe der Py-GC/MS möglich ist. Dabei wurden gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit den Referenzdaten erreicht. Dies gilt sowohl für lineare und vernetzte Poly(meth)acrylate als auch für vernetzte Phenol-Melaminharze. Vor allem in Bezug auf vernetzte Polymere hebt sich die Py-GC/MS somit von der HPLC und der NMR-Spektroskopie ab, den Standardmethoden, die häufig bei der Analyse von Polymeren eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Py-GC/MS ist bei diesen die Löslichkeit der Proben vorausgesetzt. Löslichkeit ist bei vernetzten Proben jedoch nicht gegeben.

Allerdings wurde auch deutlich, dass die Art der Kalibrierung einen großen Einfluss auf die exakte Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren hat. Einzig bei Copolymeren aus MMA und nBMA, die bei der Pyrolyse nahezu vollständig zu den Monomeren depolymerisieren, konnten die Zusammensetzungen sowohl mit Hilfe einer monomerbasierten als auch einer auf Homopolymerblends basierenden Kalibrierung mit einer guten Übereinstimmung ermittelt werden. Als Hauptgrund hierfür stellte sich heraus, dass bei diesem System die Pyrolyse in Homo- und in Copolymeren offenbar auf die gleich Art und Weise erfolgt und somit keine Abhängigkeit von der Mikrostruktur zeigt.

Bei allen anderen untersuchten Systemen unterscheiden sich die Pyrolysemechanismen von Homo- und Copolymeren. Der Einfluss der Mikrostruktur kann dabei unterschiedlich ausfallen, was sich wiederum direkt auf die bestimmten Zusammensetzungen auswirkt. Als eines der zentralen Ergebnisse dieses Projektes kann folglich festgehalten werden, dass der statistische Einbau von Comonomereinheiten in die Polymerkette in den allermeisten Fällen einen Einfluss auf den Pyrolysevorgang ausübt. Dies führt entweder zu unterschiedlichen Intensitäten der entstehenden Pyrolyseprodukte oder sogar zu gänzlich anderen Produkten. Als Folge davon weichen die bestimmten Zusammensetzungen mehr oder weniger stark von den Referenzdaten ab.

Eine Lösung dieses Problems kann ohne weitere Annahmen und Untersuchungen nur durch eine auf Copolymeren bekannter Zusammensetzung basierende Kalibrierung erreicht werden, da nur bei solch einer Kalibrierung die mechanistischen Einflüsse der Copolymerisation auf die Pyrolyse vollständig berücksichtigt werden. Dies wurde bei Copolymeren aus MMA und nBA und bei den vernetzten Phenol-Melaminharzen gezeigt und auch auf die vernetzten Poly(meth)acrylate angewandt. Diese Methode der Kalibrierung lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf alle weiteren statistischen Copolymere übertragen. Bei auf Copolymeren basierenden Kalibrierungen konnten in dieser Arbeit die Zusammensetzungen für alle untersuchten Polymersysteme mit Hilfe der Py-GC/MS exakt bestimmt werden. Dieses Kalibrierverfahren ist folglich allen anderen Kalibrierverfahren vorzuziehen, wenn entsprechende Kalibriersubstanzen vorhanden oder leicht beschaffbar sind.

Ist eine Beschaffung von Copolymeren zu Kalibrierzwecken nicht möglich, oder mit einem zu hohen Aufwand verbunden, so ist man auf alternative Kalibriermethoden angewiesen, für die

keine Copolymere bekannter Zusammensetzung benötigt werden. Prinzipiell können dabei drei verschiedene Ansätze verfolgt werden: Einerseits können Monomermischungen für die Kalibrierung verwendet werden. Diese Methode bietet sich an, wenn die Pyrolyse der Polymeren weitestgehend zur Freisetzung von Monomeren führt und hat den Vorteil der einfachen und schnellen Anwendbarkeit. Anstatt von Monomermischungen können auch Homopolymerblends eingesetzt werden. Der Aufwand zur Herstellung dieser Kalibriersubstanzen ist jedoch etwas höher als bei den Monomeren. Entweder müssen die Homopolymere in Lösung gebracht werden, oder, falls dies nicht möglich ist, mit Hilfe einer Mühle homogene Feststoffmischungen hergestellt werden. Der Vorteil gegenüber der monomerbasierten Kalibrierung ist, dass auch die Zusammensetzungen von Polymeren, die in der Pyrolyse nicht unter Abspaltung von Monomeren reagieren, zugänglich sind. Beim dritten Ansatz werden lediglich die Peakflächen einzelner Pyrolyseprodukte berücksichtigt und der Anteil des dazugehörigen Comonomeren anhand der absoluten Fläche ermittelt. Diese Variante bietet sich vor allem dann an, wenn kein oder nur ein unwesentlicher Einfluss der Mikrostruktur auf den apparenten Responsefaktor eines Pyrolyseproduktes vorliegt.

Der bei Weitem wichtigste Parameter bei der Durchführung der Py-GC/MS-Experimente ist die Pyrolysetemperatur. Deshalb ist die Ermittlung der optimalen Temperatur maßgeblich für alle weiteren Untersuchungen bei dem gewählten Copolymersystem und sollte somit zu Beginn der Methodenentwicklung erfolgen. Die Pyrolysetemperatur ist nach unten durch die Zersetzungstemperatur der jeweiligen Polymeren beschränkt. Das Minimum liegt meist bei etwa 400°C. Nach oben ist die Pyrolysetemperatur gerätetechnisch auf 800°C beschränkt. In der Regel kommt es jedoch schon bei tieferen Temperaturen ab etwa 700°C zur Zersetzung charakteristischer Pyrolyseprodukte unter Bildung niedermolekularer Substanzen, die nur schwer den ursprünglich im Polymeren vorliegenden Strukturen zuzuordnen sind. Zwischen 400 und 700°C sollten sich demzufolge optimale Bedingungen für die Pyrolyse finden lassen. Ausschlaggebend ist dabei ein möglichst gleichartiger Abbau von Homo- und Copolymeren, sodass die Intensitäten der entstehenden Pyrolyseprodukte repräsentativ für die Anteile der jeweiligen Comonomeren sind.

Während bei Copolymeren aus MMA und nBMA kein Einfluss durch die Mikrostruktur im Hinblick auf die Pyrolyse vorliegt und die Zusammensetzungen somit ohne Schwierigkeiten mit Monomer- und Homopolymerblends bestimmt werden konnten, führte die analoge Kalibrierung über Flächenanteile des MMA-Peaks bei Copolymeren aus MMA und tBMA nicht zu den korrekten Zusammensetzungen. Im Gegensatz zur Pyrolyse von PMMA und PnBMA wird bei der Pyrolyse von PtBMA zum überwiegenden Teil nicht das Monomer freigesetzt, sondern Isobuten abgespalten. Durch Analyse der apparenten Responsefaktoren der entstehenden Pyrolyseprodukte konnte festgestellt werden, dass die Abspaltung des Isobutens in den Copolymeren offenbar zu einer Veränderung des Pyrolysemechanismus führt, in dessen Folge die enthaltenen MMA-Einheiten nicht mehr vollständig als Monomer freigesetzt werden. Die Betrachtung der apparenten Responsefaktoren eignet sich somit gut dazu, qualitative Aussagen

über den Einfluss der Mikrostruktur auf den Pyrolysemechanismus zu treffen. Bei den Copolymeren aus MMA und tBMA konnte auf diese Weise auch geklärt werden, dass der Einfluss der Mikrostruktur auf die Freisetzung von Isobuten nur gering ist. Daher konnte in diesem Fall eine auf den absoluten Peakflächen des Isobutens basierende Kalibrierung erfolgreich zur Zusammensetzungsbestimmung angewandt werden.

Bei den Copolymeren aus MMA und nBA stellte sich die Situation aufgrund der Vielzahl von Pyrolyseprodukten, die aus den nBA-Einheiten entstehen können, deutlich schwieriger dar. Bei einem ersten Kalibrierversuch bei 550°C wurde festgestellt, dass ein starker Einfluss durch die Mikrostruktur vorliegt, der dazu führt, dass deutlich geringere als die tatsächlichen MMA-Anteile ermittelt wurden. Anders als beim Copolymersystem aus MMA und tBMA zeigte keines der Pyrolyseprodukte bei dieser Pyrolysetemperatur eine Übereinstimmung der apparenten Responsefaktoren von Homo- und Copolymeren. Bei einer Pyrolysetemperatur von 675°C sind hingegen die apparenten Responsefaktoren der Homo- und Copolymeren für Buten in etwa gleich groß. Daher konnte analog zur Isobutenkalibrierung bei tBMA eine Kalibrierung auf Basis der Peakflächen von Buten erfolgreich angewendet werden. Der Einfluss der Pyrolysetemperatur wurde bei diesem Copolymersystem sehr deutlich und ermöglichte letztlich die Entwicklung einer Methode, bei der keine Copolymere bekannter Zusammensetzung benötigt wurden.

Bei vernetzten Poly(meth)acrylaten aus MMA, nBMA und EGDMA bzw. AMA als Vernetzer wurde gezeigt, dass sich die Anteile von MMA und nBMA ebenso gut bestimmen lassen, wie bei den korrespondierenden linearen Copolymeren aus MMA und nBMA. Bei der Pyrolyse wurden die jeweiligen Monomere freigesetzt und deren Anteile ließen sich gut über die Flächenanteile ermitteln. Der Einfluss der Vernetzer macht sich bei niedrigen Vernetzeranteilen kaum bemerkbar. Mit höheren Vernetzeranteilen zeigt sich jedoch eine leichte Tendenz zu größeren Abweichungen von den Referenzdaten. Bei der Bestimmung der Vernetzeranteile selbst machte sich der Vernetzungsgrad hingegen deutlich bemerkbar. Weder mit Monomermischungen noch mit Homopolymerblends konnten die Vernetzeranteile korrekt ermittelt werden. Im ersten Fall wurden zu niedrige und im zweiten Fall zu hohe Vernetzeranteile erhalten. Dies lässt sich vermutlich auf einen im Vergleich zu den eigentlichen Copolymeren zu niedrigen bzw. zu hohen Vernetzungsgrad der Kalibriersubstanzen zurückführen. Durch Verwendung von Copolymeren aus MMA und dem jeweiligen Vernetzer konnten die Vernetzergehalte verlässlich ermittelt werden. Die Ergebnisse waren dabei für beide Vernetzer qualitativ identisch, allerdings waren die Abweichungen bei AMA etwas größer als bei EGDMA. Dies ist vermutlich in der unterschiedlichen Struktur der beiden reaktiven Gruppen des Allylmethacrylates begründet. Für die Allylgruppe ist die Wahrscheinlichkeit einer Depolymerisation im Zuge der Pyrolyse geringer als für die Methacrylatgruppe, sodass ein höherer Anteil anderer Spaltprodukte anstelle des AMA freigesetzt wird.

Vernetzte Phenol-Melaminharze stellten am Ende der Untersuchungen ein gänzlich anderes Copolymersystem dar als die zuvor untersuchten Poly(meth)acrylate. Dennoch konnten die

vorher gewonnenen Erkenntnisse auch hier genutzt werden, um eine geeignete Kalibrier-
methode zu entwickeln. Bemerkenswerterweise war in diesem Fall eine Kalibrierung mit den
unvernetzten Ausgangsharzen besser geeignet als eine Kalibrierung mit Blends der vernetzten
Homopolymere. Bei den Copolymeren führte der Einfluss der Mikrostruktur gegenüber dem
reinen vernetzten Phenolharz zu einer Abnahme der Peakintensitäten von den Pyrolysepro-
dukten der enthaltenen Phenolharzeinheiten. Im Gegensatz dazu nahmen die Intensität des
Melaminsignals gegenüber dem reinen vernetzten Melaminharz leicht zu. In Kombination
führte dies zu sehr deutlichen Abweichungen von den tatsächlichen Zusammensetzungen. An-
hand von TGA-Messungen konnte belegt werden, dass dies vermutlich aus einem höheren
Grad der Rußbildung bei Copolymeren im Vergleich zu den Homopolymeren resultiert. Hier-
von scheinen die Phenolanteile stärker betroffen zu sein als die Melaminanteile. Die Pyrolyse-
temperatur hat zwar Einfluss auf das Ausmaß dieses Effekts, er tritt jedoch im gesamten ver-
fügbaren Temperaturbereich auf.

Bei der Kalibrierung mit unvernetzten Harzen werden die Effekte durch die Mikrostruktur bei
einer geeigneten Pyrolysetemperatur hingegen weitgehend ausgeglichen. Obwohl sich die
Struktur der ausgehärteten Harze, besonders beim Melaminharz, deutlich von der der unge-
härteten unterscheidet, wurden für die unvernetzten Harze die gleichen Responsefaktoren
ermittelt, wie für die ausgehärteten Copolymere. Dadurch konnten die Zusammensetzungen
zufriedenstellend wiedergegeben werden. Für die Berechnung der Flächenanteile war es dabei
wichtig nicht nur das breite Melaminsignal zu berücksichtigen, sondern auch die methoxy-
methylierten Melamine. Diese sind Hauptbestandteil der Melaminharzlösung und bilden bei
der Pyrolyse des unvernetzten Harzes einen nennenswerten Anteil der Pyrolyseprodukte. Da
die Pyrolysetemperatur jedoch einen signifikanten Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse
dieser Kalibriermethode hat, ist diese nur eingeschränkt auf andere Phenol-Melaminharze
übertragbar. Je nach chemischer Struktur der Harze können sich die Einflüsse anders bemerk-
bar machen oder andere Temperaturen vonnöten sein, wenn die Zusammensetzungen korrekt
ermittelt werden sollen. Besser ist die Kalibrierung mit Copolymeren bekannter Zusammen-
setzung, die unabhängig von der Pyrolysetemperatur stets zu den geringsten Abweichungen
von den Referenzdaten führte.

Als Fazit dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass die Py-GC/MS eine verlässliche Metho-
de für die Bestimmung der Zusammensetzungen von löslichen aber auch von vernetzten Co-
polymeren ist. Im Falle der vernetzten Systeme bietet sie ein Alleinstellungsmerkmal. Bei der
Analyse von löslichen Polymeren ist die Py-GC/MS im Vergleich zu anderen Methoden hin-
gegen mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden. Wenn Standardmethoden wie die
NMR-Spektroskopie beispielsweise aufgrund von Signalüberlagerungen nicht für die Ermitt-
lung der Zusammensetzung geeignet sind, bietet sich die Py-GC/MS aber auch für die Analyse
löslicher Polymere an.

Die gesetzten Ziele, die Entwicklung geeigneter Kalibriermethoden zur Zusammensetzungs-
bestimmung sowohl löslicher als auch vernetzter Copolymere sowie die Entwicklung eines

besseren Verständnisses für die Zusammenhänge, die bei der quantitativen Analyse von Copolymeren mittels Py-GC/MS ausschlaggebend sind, wurden vollständig erreicht. Insgesamt gestaltete sich die Entwicklung geeigneter Kalibriermethoden mit zunehmender Komplexität der Copolymeren und wachsender Zahl der entstehenden Pyrolyseprodukte jedoch schwieriger. Die Pyrolysetemperatur hatte hierbei entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden Produkte. Eine geeignete Wahl der Pyrolysetemperatur war deshalb für die Bestimmung der Copolymerzusammensetzungen essentiell wichtig. Analysen der Responsefaktoren der einzelnen Pyrolyseprodukte sowie der Summe mehrerer Produkte erleichtern die Identifizierung der Ursachen von ungeeigneten Kalibriermethoden und erlauben eine zielgerichtete Methodenentwicklung. Für alle untersuchten Copolymersysteme konnten schließlich Methoden entwickelt werden, bei denen keine Copolymere bekannter Zusammensetzungen benötigt wurden. Allerdings benötigen die Entwicklungen geeigneter Kalibrierverfahren ohne Verwendung von Copolymeren erheblichen Aufwand. Im Vergleich dazu konnten in allen Fällen unter Verwendung von Copolymeren verlässliche Kalibrierungen erhalten werden. Stehen Copolymere mit definierter Zusammensetzung zur Verfügung, so sollten sie für die Kalibrierung eingesetzt werden. Dann können das maximale Potential der Py-GC/MS ausgeschöpft und die Zusammensetzungen beliebiger Copolymere sehr genau bestimmt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Herstellung der Proben

Lineare Poly(meth)acrylate

Die Synthese der linearen Poly(meth)acrylate erfolgte durch radikalische Polymerisation. Hierzu wurden je 10 mL der Monomeren in unterschiedlichen Anteilen in etwa 20 mL Toluol gelöst und mit 0,1 g AIBN (Azo-bis-isobutyronitril) als Initiator versetzt. Die Reaktion wurde in einem verschlossenen Schraubdeckelglas durchgeführt, das in einem Ofen zunächst für eine Stunde auf 50°C, anschließend eine Stunde auf 60°C und dann drei Stunden auf 70°C erwärmt wurde. Nach Abkühlen wurden die Polymere in Methanol ausgefällt, gewaschen und für einen Tag unter Vakuum bei 100°C getrocknet.

Vernetzte Poly(meth)acrylate

Die vernetzten Poly(meth)acrylate wurden analog zu den linearen Copolymeren hergestellt. Da die Zusammensetzungen der vernetzten Polymere nicht direkt durch NMR-Spektroskopie zugänglich sind, wurden Bestimmungen der Restmonomergehalte durchgeführt. Hierzu wurden vor der Synthese Proben für die NMR-Messungen entnommen. Die geschlossenen Schraubdeckelgläser wurden vor und nach der Synthese gewogen, um feststellen zu können, ob ein Teil der Probe verdampft ist. Der Gewichtsverlust betrug bei keiner der Proben mehr als ein Prozent. Nach der Synthese wurden die Proben geteilt, um eine Doppelbestimmung durchführen zu können. Die löslichen Bestandteile wurden mit Methylenchlorid extrahiert. Von diesen beiden Extrakten wurden ebenfalls NMR-Messungen durchgeführt, sodass die Anteile der nicht reagierten Monomeren und der herausgelösten Polymeren ermittelt werden konnten. Die Spektren wurden auf das Toluolsignal bei 2,3 ppm normiert. Anhand der nicht ins Netzwerk eingebauten Monomere und Polymere konnten die Zusammensetzungen der vernetzten Copolymere bestimmt werden. Die vernetzten Poly(meth)acrylate wurden mit Hilfe der Kryomühle zu feinen Pulvern vermahlen.

Vernetzte Phenol-Melaminharze

Eine Phenolharz- und eine Melaminharzlösung wurden von Cytec zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um Muster von Phenodur® PR 722/53BG/B und Cymel® 327. Zur Herstellung der Copolymere wurden die Harze mit Hilfe eines Rotationsmischers (SpeedMixer DAC 400.1 VAC-P von Hauschild) homogenisiert und anschließend mit einem Glasstab auf eine Glasplatte gerakelt. In einem Trockenschrank, der unter Vakuum (<10 mbar) gesetzt wurde, fand die Aushärtung der Proben statt. Hierfür wurde die Temperatur schrittweise erhöht: 50°C (1h), 70°C (1h), 90°C (1h), 120°C (1h), 150°C (1h), 180°C (19h). Nach dem Aushärten wurden die Proben mit einem Schaber von den Glasplatten gekratzt und in der Kryomühle zu feinen Pulvern vermahlen.

5.2 Pyrolyse-GC/MS

Für die Messungen stand ein Pyrolyse-GC/MS-System GCMS-QP2010 von Shimadzu, Duisburg, zur Verfügung. Dieses System bestand aus einem Autosampler AS-1020E, Pyrolysator PY-2020iD, Gaschromatograph GC-2010, Massenspektrometer GCMS-QP2010 Plus und ab Februar 2013 einer Kryofalle MJT-1030Ex. Als Trägergas wurde Helium (99,999 %) und als Trennsäule eine „Ultra-Alloy 5“ (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Beschichtung: Polyphenylmethylsiloxan (5% Diphenyl, 95% Dimethyl, Dicke: 0,25 μm)) verwendet. Autosampler, Pyrolysator, Kryofalle und GC-Säule stammen von Frontier Lab, Fukushima, Japan. Die Messdaten wurden mit der Software „GCMSsolution“ in der Version 2.70 aufgezeichnet und ausgewertet.

Bei Py-GC/MS-Messungen lassen sich zahlreiche Parameter einstellen, von denen einige jedoch bei allen Messungen konstant gehalten wurden. Alle bei den verschiedenen Kalibrierversuchen variierten Parameter sind am Ende dieses Abschnitts aufgeführt.

Monomere und lösliche Polymere wurden in THF gelöst, wobei die Konzentration der Polymeren bei 5 g/L lag. Bei Monomeren wurden höhere Konzentrationen gewählt, da diese direkt mit einer Mikroliterspritze injiziert wurden und deshalb die injizierte Lösungsmittelmenge gering gehalten werden musste. Die Probenmengen betrugen etwa 20 μg . Unlösliche Proben wurden mit Hilfe der Kryomühle zu feinen Pulvern vermahlen und auf einer Analysenwaage eingewogen (Mettler Toledo AX105 DeltaRange). Die Einwaagen lagen hier bei bis zu 300 μg .

Die Pyrolysetemperatur betrug bei den Kalibrierungen in der Regel zwischen 400°C und 700°C und die Interface-Temperatur des Pyrolysators 300°C. Nach dem Einlass des Proben-tiegels wird dieser in einer Warteposition gehalten und die eingetretene Luft für eine Minute mit Helium herausgespült. Anschließend wird mit Hilfe der Kryofalle der vordere Teil der GC-Säule auf -196°C heruntergekühlt und diese Temperatur auch während der Pyrolysezeit (drei Minuten) gehalten, um die entstehenden Pyrolyseprodukte zu fokussieren. Nach dem Abschalten der Kühlung startet die Messung.

Die Starttemperatur des GC-Ofens betrug 40°C. Nach dem Start der Messung erhöhte sich die Temperatur mit einer Rate von 10°C pro Minute bis zu einer Endtemperatur. Diese betrug, je nachdem welche Pyrolyseprodukte zu erwarten waren, zwischen 200°C und 320°C und wurde für fünf bis zehn Minuten konstant gehalten. Der Injektor wurde stets bei einer Temperatur von 320°C betrieben, was eine Ablagerung von hochsiedenden Pyrolyseprodukten unterbinden soll. Die Injektion fand im Splitmodus statt. Das Splitverhältnis lag zwischen 1:100 und 1:400 und wurde in Abhängigkeit der eingesetzten Probemengen gewählt.

Der Eingangsdruck des Heliums betrug bei allen Messungen 45,1 kPa, wodurch sich ein Säulenfluss von 0,94 mL/min und eine Flussgeschwindigkeit von 35 cm/s ergaben. Diese Geschwindigkeit ist in Bezug auf Trennwirkung und Messzeit bei Helium als Trägergas gemäß Van-Deemter-Kurven gut geeignet.¹¹⁶ Für die Durchflusszeit resultieren demnach etwas weniger als 100 Sekunden. Der Septum-Purge-Fluss betrug 5 mL/min.

Das Interface zum Massenspektrometer wurde bei einer Temperatur von 320°C betrieben, was mit der Maximaltemperatur des GC-Ofens identisch ist. Die Ionenquelle hatte eine Temperatur von 260°C und der Druck im Massenspektrometer betrug etwa 10^{-4} Pa. Die Detektorspannung wurde regelmäßig mit Hilfe eines automatischen Tunings auf Basis einer Standardsubstanz (PFTBA) ermittelt und bei den Messungen in der Regel etwas reduziert, um eine Sättigung des Detektors zu verhindern. Die absoluten Spannungswerte stiegen mit dem Grad der Verunreinigung des Massenspektrometers an.

Der Startwert des Messbereichs lag bei m/z 33. Der Endpunkt wurde je nach entstehenden Pyrolyseprodukten gewählt und lag bei bis zu m/z 500. Es wurde im Scanmodus gemessen und alle 0,25 Sekunden ein komplettes Spektrum aufgenommen. Die Peakflächen wurden durch manuelle Integration ermittelt und in Excel und Origin weiterverarbeitet.

P(MMA-co-nBMA)

Kalibrierung mit Monomeren:

Pyrolysetemperatur:	500°C
Probenmenge:	25 µg
Splitverhältnis:	1:200
GC-Temperaturprogramm:	40°C (1 min), 10°C/min auf 200°C (4 min)
Detektorspannung:	-0,2 kV gegenüber dem Tuning

Kalibrierung mit Polymeren:

Pyrolysetemperatur:	500°C
Probenmenge:	20 µg
Splitverhältnis:	1:100
GC-Temperaturprogramm:	40°C (0 min), 10°C/min auf 320°C (10 min)
Detektorspannung:	-0,3 kV gegenüber dem Tuning

P(MMA-co-tBMA)

Kalibrierung mit Polymeren:

Pyrolysetemperatur:	450°C
Probenmenge:	20 µg
Splitverhältnis:	1:100
GC-Temperaturprogramm:	40°C (0 min), 10°C/min auf 320°C (10 min)
Detektorspannung:	-0,3 kV gegenüber dem Tuning

P(MMA-co-nBA)

Kalibrierung mit Polymeren:

Pyrolysetemperatur:	550°C bzw. 675°C
Probenmenge:	20 µg
Splitverhältnis:	1:100
GC-Temperaturprogramm:	40°C (0 min), 10°C/min auf 320°C (10 min)
Detektorspannung:	-0,25 kV gegenüber dem Tuning

P(MMA-co-nBMA-co-EGDMA) und P(MMA-co-nBMA-co-AMA)

Kalibrierung mit Monomeren:

Pyrolysetemperatur:	320°C
Probenmenge:	50 µg
Splitverhältnis:	1:400
GC-Temperaturprogramm:	40°C (1 min), 10°C/min auf 320°C (5 min)
Detektorspannung:	-0,2 kV gegenüber dem Tuning

Kalibrierung mit Polymeren:

Pyrolysetemperatur:	500°C
Probenmenge:	50 - 100 µg
Splitverhältnis:	1:400
GC-Temperaturprogramm:	40°C (1 min), 10°C/min auf 320°C (5 min)
Detektorspannung:	-0,2 kV gegenüber dem Tuning

Phenol-Melaminharze

Kalibrierung mit unvernetzten Harzen:

Pyrolysetemperatur:	600°C
Probenmenge:	200 µg bzw. 300 µg
Splitverhältnis:	1:200
GC-Temperaturprogramm:	40°C (1 min), 10°C/min auf 320°C (10 min)
Detektorspannung:	-0,25 kV gegenüber dem Tuning

Kalibrierung mit vernetzten Harzen:

Pyrolysetemperatur:	600°C
Probenmenge:	200 - 300 µg
Splitverhältnis:	1:200
GC-Temperaturprogramm:	40°C (1 min), 10°C/min auf 320°C (10 min)
Detektorspannung:	-0,25 kV gegenüber dem Tuning

5.3 ¹H-NMR-Spektroskopie

Lineare Poly(meth)acrylate

Etwa 20 mg der Probe wurden eingewogen und in 0,7 mL deuteriertem Dichlormethan gelöst. Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem 9,4 T Varian Mercury-VX 400 NMR-Spektrometer (Palo Alto, USA) mittels eines 5 mm Invers-Probenkopfes (ID-PFG) aufgenommen. Es wurden die folgenden Parameter verwendet, um quantitativ auswertbare ¹H-NMR-Spektren (Larmorfrequenz: 400,11 MHz) zu erhalten: 6400 Hz Spektralbreite, 2,5 s Aufnahmezeit, 5 s Relaxationsdelay, 32 bzw. 128 akkumulierten Scans und ein Anregungswinkel von 45° (Impulslänge von 3,7 µs) bei einer Messtemperatur von 23°C.

Die Fourier-Transformation erfolgte nach einfachem Zero-Filling der Datenpunkte auf 32k und exponentieller Multiplikation mit einem lb-Faktor von 0,3 Hz. Phasen- und Grundlinienkorrekturen wurden manuell durchgeführt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung

erfolgte auf das Lösungsmittel-Signal CHDCl_2 ($\delta = 5,32$ ppm). Zur Datenaufnahme wurde die Steuerungssoftware von Varian (VNMRJ 1.1D) verwendet.

Vernetzte Poly(meth)acrylate

Die ^1H -NMR-Messungen wurden ebenfalls an einem 9,4 T Varian Mercury-VX 400 NMR-Spektrometer mittels eines 5 mm Invers-Probenkopfes (ID-PFG) durchgeführt.

Messung vor der Polymerisation:

0,2 mL der Reaktionslösung (entspricht etwa 80 mg Monomeren) wurden in 0,5 mL deuteriertem Toluol gelöst. Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte bei einer Larmorfrequenz von 400,13 MHz. Weitere Parameter waren wie folgt: 6400 Hz Spektralbreite, 5 s Aufnahmezeit, 15 s Relaxationsdelay, 64 akkumulierten Scans, Anregungswinkel von 15° (Impulslänge von $1,2\ \mu\text{s}$) und eine Messtemperatur von 25°C .

Messung nach Polymerisation und Extraktion:

Die Extraktion der löslichen Bestandteile und der Restmonomeren wurde in Dichlormethan durchgeführt. 0,5 mL der Extraktionslösung wurden mit 0,2 mL deuteriertem Dichlormethan versetzt. Zur Unterdrückung des Protonensignals des Restlösungsmittels wurden die ^1H -NMR-Spektren (Larmorfrequenz: 400,13 MHz) mit Vorsättigung (Presaturation) des protonierten Methylenchloridsignals bei 5,30 ppm aufgenommen. Weitere Parameter wie folgt: 6400 Hz Spektralbreite, 5 s Aufnahmezeit, 55 s Relaxationsdelay, 64 akkumulierten Scans, Anregungswinkel von 90° (Impulslänge von $7,4\ \mu\text{s}$) und eine Messtemperatur von 25°C .

Die Fourier-Transformation erfolgte nach einfachem Zero-Filling der Datenpunkte auf 64k und exponentieller Multiplikation mit einem lb-Faktor von 0,3 Hz. Phasen- und Grundlinienkorrekturen wurden manuell durchgeführt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte auf das Methylprotonensignal des Toluols ($\delta = 2,09$ ppm) bzw. auf das Signal von CHDCl_2 ($\delta = 5,32$ ppm). Zur Datenaufnahme wurde die Steuerungssoftware von Varian (VNMRJ 1.1D) verwendet.

Phenol-Melaminharze

Die ^1H -NMR-Messungen der Ausgangsharzlösungen wurden an einem 7T Bruker NanoBay NMR-Spektrometer (Rheinstetten) mittels eines 5 mm BBO-Probenkopfes durchgeführt. Etwa 30 mg der Harzlösung und etwa 10 mg Benzoesäure (SRM 350, NIST, interner Standard) wurden in 0,7 mL deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei einer Larmorfrequenz von 300,38 MHz aufgenommen. Weitere Parameter waren wie folgt: 6000 Hz Spektralbreite, 5,5 s Aufnahmezeit, 55 s Relaxationsdelay, 16 akkumulierten Scans, Anregungswinkel von 90° (Impulslänge von $12\ \mu\text{s}$) und eine Messtemperatur von 25°C .

Die Fourier-Transformation erfolgte nach einfachem Zero-Filling der Datenpunkte auf 64k und exponentieller Multiplikation mit einem lb-Faktor von 0,3 Hz. Phasen- und Grundlinien-

korrekturen wurden manuell durchgeführt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte auf das Lösungsmittel-Signal bei 1,73 ppm. Zur Datenaufnahme wurde die Steuerungssoftware TopSpin 3.2 (Bruker BioSpin) verwendet.

Für alle Spektren wurde zur Prozessierung und Auswertung die Software MestReNova 8.1.2 verwendet.

5.4 Größenausschlusschromatographie

Lineare Poly(meth)acrylate

Die Messungen wurden auf einem Agilent 1260 Infinity LC System (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), bestehend aus Degasser (G1322A), Pumpe (G1310B), Autosampler (G1329B), Vorsäule (PLgel5 μ m, Länge: 5 cm, Durchmesser: 7,5 mm, Porengröße: 5 μ m), zwei in Reihe geschalteten Trennsäulen (PLgel5 μ m Mixed-C, Länge: 30 cm, Durchmesser: 7,5 mm, Porengröße: 5 μ m), Säulenofen (G1316A) und Multi-Detektor (G7800A, Brechungsindex, Lichtstreuung, Viskosimetrie) und UV-Detektor (G1314F) durchgeführt. Die Säulen wurden auf 35°C temperiert.

Zur Steuerung wurde die „Agilent GPC/SEC Software“ in der Version 1.2 verwendet, zur Datenaufzeichnung und –auswertung die Software „PSS WinGPC 7“ von PSS (Polymer Standard Service, Mainz).

Die Proben wurden in destilliertem THF gelöst ($c = 2$ g/L), welches 0,1 % Toluol als internen Standard enthielt. Die injizierte Probenmenge betrug 100 μ L. Als Elutionsmittel wurde THF verwendet. Die Fließrate betrug 1 mL/min. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe des Signals des Brechungsindexdetektors gegen eine Polystyrolkalibrierung bestimmt.

Phenolharz und Melaminharz

Die Messungen wurden auf einem Agilent 1100 Series System durchgeführt. Dieses bestand aus einer Pumpe (G1310A), einem Autosampler (G1313A), einer Vorsäule, drei in Reihe geschalteten Trennsäulen (Agilent Oligopore (30 cm, 8 mm), PL Oligopore (30 cm, 7,8 mm), PL Mixed-D (30 cm, 7,8 mm)), einem Säulenofen, einem Brechungsindexdetektor (G1362A) und einem UV-Detektor (G1314A). Die Säulen wurden auf 35°C temperiert. Zur Datenaufzeichnung und –auswertung wurde die Software „PSS WinGPC 7“ verwendet.

Die Proben wurden in destilliertem THF gelöst ($c = 2$ g/L), welches 0,1 % Toluol als internen Standard enthielt. Die injizierte Probenmenge betrug 100 μ L. Als Elutionsmittel wurde THF verwendet. Die Fließrate betrug 1 mL/min. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe des Signals des Brechungsindexdetektors bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit niedermolekularen Polystyrolstandards und Phenylhexan.

5.5 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten auf einem TGA/DSC 1 STAR^e System von Mettler-Toledo, Gießen. Datenaufzeichnung und –auswertung wurden mit Hilfe der „STAR^e Software“ in der Version 11.00a ausgeführt. Die Proben (ca. 10 mg) wurden in Alumina 70 μ L Tiegel gegeben und die Messungen unter Stickstoff (50 mL/min) durchgeführt. Die unvernetzten Harze wurden unmittelbar vor dem Start der Messungen vorbereitet, um zu verhindern, dass das Lösungsmittel in nennenswerten Mengen verdampft. Die Starttemperatur lag bei 35°C (10 min isotherm), anschließend erhöhte sich die Temperatur mit einer Rate von 10°C/min bis 800°C bzw. 900°C.

5.6 Kryomühle

Zur Vermahlung unlöslicher Proben wurde eine Kryo-Schwingmühle (CryoMill) von Retsch, Haan, eingesetzt, bei der die Probe während der Mahlung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Es standen zwei Mahlbecher (Volumen: 25 mL und 50 mL) sowie verschiedene Mahlkugeln (Durchmesser: 12 mm, 15 mm, 20 mm und 25 mm) aus rostfreiem Stahl zur Verfügung. In der Regel wurde der große Mahlbecher in Kombination mit der größten Mahlkugel verwendet.

Die Menge des Mahlguts betrug etwa 0,5 g und die Mahldauer sechs mal drei Minuten, mit je einer Minute Kühlung zwischen den Mahlzyklen. Die Schwingungsfrequenz betrug während der Mahlung 25 Hz und während der Kühlung 5 Hz. Vor dem Start des ersten Mahlzyklus wurde der Mahlbecher für zehn Minuten gekühlt.

6 Abkürzungsverzeichnis

Analytische Methoden

Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektrometrie
EI	Elektronenionisation
NMR	Nuclear Magnetic Resonance / Kernspinresonanzspektroskopie
SEC	Size Exclusion Chromatography / Größenausschlusschromatographie
TGA	Thermogravimetrische Analyse, Thermogravimetrie

Py-GC/MS-Parameter

TIC	Total Ion Current / Totalionenstrom
EIC	Extracted Ion Monitoring (Auswahl bestimmter Massenspuren aus dem TIC)
SIM	Selected Ion Monitoring (Auswahl bestimmter Massenspuren bei der Messung)
I	Intensität in a.u. (arbitrary unit, willkürliche Einheit)
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, Massenspur
SpI	Splitverhältnis
$Rf_{spez,A}$	Spezifischer Responsefaktor der Komponente A in μg^{-1}
$Rf_{app,A}$	Apparenter Gesamtresponsefaktor der Komponente A in μg^{-1}
$Rf_{app,A,1}$	Apparenter Responsefaktor des aus Komponente A entstandenen Pyrolyseproduktes 1 in μg^{-1}
F_A	Peakfläche des zur Komponente A gehörenden Peaks
$F_{A,1}$	Peakfläche des aus Komponente A entstandenen Pyrolyseproduktes 1
m_{probe}	Eingewogene Probenmenge in μg
$m_{Säule}$	Menge der Probe, die zur Analyse auf die GC-Säule gelangt in μg
$m_{Säule,A}$	Menge der Komponente A, die zur Analyse auf die GC-Säule gelangt in μg
V_{probe}	Volumen der injizierten Probenmenge in μL
C_{probe}	Konzentration der gelösten Probe in g/L

NMR-Parameter

I_A	Intensität des Signals A in a.u. (arbitrary unit, willkürliche Einheit)
k_S	Spektrometerkonstante
N_A	Anzahl der 1H -Kerne, die zu einem Signal gehören
δ	Chemische Verschiebung in ppm

Sonstige Parameter

T	Temperatur in $^{\circ}C$
t	Zeit in min

Probenspezifische Parameter

x_A	Stoffmengenanteil der Komponente A in Mol.-%
w_A	Gewichtsanteil der Komponente A in Gew.-%
a, b	Verhältnis von Gewichtsanteilen
n_A	Stoffmenge der Komponente A in mol
M_A	Molekulargewicht der Komponente A in g/mol
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht in g/mol
D_M	Dispersität / Polydispersitätsindex, PDI

Monomere

MMA	Methylmethacrylat, $C_5H_8O_2$
nBMA	n-Butylmethacrylat, $C_8H_{14}O_2$
tBMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat, $C_8H_{14}O_2$
nBA	n-Butylacrylat, $C_7H_{12}O_2$
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat, $C_{10}H_{14}O_4$
AMA	Allylmethacrylat, $C_7H_{10}O_2$

Polymere

PMMA	Polymethylmethacrylat
PnBMA	Poly-n-butylmethacrylat
PtBMA	Poly- <i>tert</i> -butylmethacrylat
PnBA	Poly-n-butylacrylat
PEGDMA	Polyethylenglycoldimethacrylat
PAMA	Polyallylmethacrylat
P(A-co-B)	Copolymer aus den Monomeren A und B
CP1-CP7	Eingesetzte Copolymere (unterschiedliche Zusammensetzungen)
PH	ausgehärtetes Phenolharz
MH	ausgehärtetes Melaminharz

Sonstige Chemikalien

THF	Tetrahydrofuran, C_4H_8O
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid, $C_4H_{13}NO$
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril), $C_8H_{12}N_4$
PFTBA	Perfluorotributylamin, $C_{12}F_{27}N$
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CD ₂ Cl ₂	vollständig deuteriertes Dichlormethan
CHDCl ₂	einfach deuteriertes Dichlormethan
THF-d8	vollständig deuteriertes Tetrahydrofuran

7 Literaturverzeichnis

1. Mlynek, M. *Quantitative Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von (Meth)acrylat-copolymeren*. Master Thesis, Technische Universität Darmstadt **2011**.
2. Sobera, M.; Hetper, J. *Journal of Chromatography A* **2003**, 993, (1-2), 131-135.
3. Hummel, D. O.; Düssel, H. J.; Czybulka, G.; Wenzel, N.; Holl, G. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1985**, 41, (1-2), 279-290.
4. MacLeod, N. *Chromatographia* **1972**, 5, (9), 516-520.
5. Yamaguchi, S.; Hirano, J.; Isoda, Y. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1987**, 12, (3-4), 293-300.
6. Eichner, K. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, Band 1, 8.Auflage.; Thieme, Stuttgart **2005**.
7. Williams, C. G. *Journal of the Chemical Society* **1862**, 15, 110-125.
8. Tsuge, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, 32, 1-6.
9. James, A. T.; Martin, A. J. P. *Analyst* **1952**, 77, (921), 915-932.
10. Lehrle, R. S.; Robb, J. C. *Nature* **1959**, 183, 1671.
11. Martin, S. B. *Journal of Chromatography A* **1959**, 2, 272-283.
12. Radell, E. A.; Strutz, H. C. *Analytical Chemistry* **1959**, 31, (11), 1890-1891.
13. Simon, W.; Völlmin, J.; Kriemler, P.; Omura, I.; Seibl, J. *Microchemical Journal* **1966**, 11, 73-86.
14. Haken, J. K. *Journal of Chromatography A* **1998**, 825, (2), 171-187.
15. Wang, F. C.-Y. *Journal of Chromatography A* **1999**, 843, (1-2), 413-423.
16. Rial-Otero, R.; Galesio, M.; Capelo, J.-L.; Simal-Gándara, J. *Chromatographia* **2009**, 70, (3), 339-348.
17. Blazso, M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, 39, 1-25.
18. Moldoveanu, S. C. *J. Microcolumn Separations* **2001**, 13, (3), 102-125.
19. Wampler, T. P. *Applied Pyrolysis Handbook*, 2.Auflage.; CRC Press, Boca Raton **2007**.
20. Sobeih, K. L.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1186, (1-2), 51-66.
21. Strassburger, J.; Brauer, G. M.; Tryon, M.; Forziati, A. F. *Analytical Chemistry* **1960**, 32, (4), 454-457.
22. Ferlauto, E. C.; Lindemann, M. K.; Lucchesi, C. A.; Gaskill, D. R. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, 15, 445-453.
23. McCormick, H. *Journal of Chromatography A* **1969**, 40, 1-15.
24. Gatrell, R. L.; Mao, T. J. *Analytical Chemistry* **1965**, 37, (10), 1294-1295.
25. Haken, J. K.; McKay, T. R. *Analytical Chemistry* **1973**, 45, (7), 1251-1257.
26. Haken, J. K.; McKay, T. R. *Journal of Chromatography A* **1973**, 80, (1), 75-79.
27. Haken, J. K.; Ho, D. K. M. *Journal of Chromatography A* **1976**, 126, (0), 239-247.
28. Evans, D. L.; Weaver, J. L.; Mukherji, A. K.; Beatty, C. L. *Analytical Chemistry* **1978**, 50, (7), 857-860.
29. Wang, F. C.-Y.; Smith, P. B. *Analytical Chemistry* **1996**, 68, (17), 3033-3037.
30. Raynor, M. W.; Waring, R. M.; Davies, I. L. *Journal of Chromatographic Science* **1987**, 25, (3), 104-111.
31. Ohtani, H.; Asai, T.; Tsuge, S. *Macromolecules* **1985**, 18, (6), 1148-1152.
32. Senthil, V. P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1991**, 21, (1-2), 163-179.
33. Mao, S.; Ohtani, H.; Tsuge, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, 33, 181-194.
34. Wampler, T.; Zawodny, C.; Mancini, L.; Wampler, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2003**, 68-69, (0), 25-36.
35. Wang, F. C.-Y.; Lohse, D. J.; Chapman, B. R.; Harrington, B. A. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1138, (1-2), 225-230.
36. Krishen, A. *Analytical Chemistry* **1972**, 44, (3), 494-497.
37. Krishen, A.; Tucker, R. G. *Analytical Chemistry* **1974**, 46, (1), 29-33.
38. Lee, Y. S.; Lee, W.-K.; Cho, S.-G.; Kim, I.; Ha, C.-S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, 78, (1), 85-94.
39. Nakagawa, H.; Tsuge, S.; Murakami, K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1986**, 10, (1), 31-40.
40. Nakagawa, H.; Wakatsuka, S.; Tsuge, S.; Koyama, T. *Polymer Journal* **1988**, 20, (1), 9-16.
41. Nakagawa, H.; Tsuge, S. *Macromolecules* **1985**, 18, (10), 2068-2072.
42. Matsubara, H.; Yoshida, A.; Ohtani, H.; Tsuge, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2002**, 64, (2), 159-175.
43. Matsubara, H.; Yoshida, A.; Kondo, Y.; Tsuge, S.; Ohtani, H. *Macromolecules* **2003**, 36, (13), 4750-4755.
44. Matsubara, H.; Ohtani, H. *Analytical Sciences* **2007**, 23, (5), 513-516.
45. Wang, F. C.-Y.; Dettloff, M. L.; Null, M. J.; White, J. E. *Journal of Chromatography A* **2000**, 886, (1-2), 217-224.
46. Lytle, C. A.; Bertsch, W.; McKinley, M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1998**, 45, (2), 121-131.
47. Greving, N.; Keul, H.; Millaruelo, M.; Weberskirch, R.; Moeller, M. *European Polymer Journal* **2013**, 49, (1), 235-246.
48. Merline, D. J.; Vukusic, S.; Abdala, A. A. *Polym J* **2013**, 45, (4), 413-419.
49. Jahromi, S. *Polymer* **1999**, 40, (18), 5103-5109.
50. Moore, W. R.; Donnelly, E. *Journal of Applied Chemistry* **1963**, 13, (12), 537-543.
51. Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C. *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, **2011**.
52. Grassie, N.; MacCallum, J. R. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, 2, (2), 983-1000.
53. Schaeffgen, J. R.; Sarasohn, I. M. *Journal of Polymer Science* **1962**, 58, (166), 1049-1061.
54. Martinez, G.; Sánchez-Chaves, M.; Rocha, C. M.; Ellis, G. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 76, (2), 205-210.
55. Özlem, S.; Hacaloglu, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, (0).
56. Grant, D. H.; Grassie, N. *Polymer* **1960**, 1, (0), 445-455.
57. Grassie, N. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, 30, (1-2), 119-134.
58. Novacovic, K.; Katsikas, L.; Popovic, I. G. *J. Serb. Chem. Soc.* **2000**, 65(12), 867-875.
59. Grant, D. H.; Grassie, N. *Polymer* **1960**, 1, (0), 125-134.

-
60. Fyfe, C. A.; McKinnon, M. S. *Macromolecules* **1986**, 19, (7), 1909-1912.
 61. McGaugh, M. C.; Kottle, S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1967**, 5, (9), 817-820.
 62. Haken, J. K.; Tan, L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, 26, (5), 1315-1322.
 63. Crompton, T. R. *Characterisation of Polymers Vol.2*, **2009**.
 64. Haken, J. K.; Tan, L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1987**, 25, (5), 1451-1456.
 65. Wallisch, K. L. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, 18, (1), 203-222.
 66. Grassie, N.; Torrance, B. J. D. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 6, (12), 3315-3326.
 67. Grassie, N.; Torrance, B. J. D. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 6, (12), 3303-3314.
 68. Grassie, N.; Fortune, J. D. *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, 162, (1), 93-101.
 69. Grassie, N.; Fortune, J. D. *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 168, (1), 1-12.
 70. Grassie, N.; Fortune, J. D. *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 168, (1), 13-18.
 71. Grassie, N.; Fortune, J. D. *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 169, (1), 117-127.
 72. Caşcaval, C. N.; Hurduc, N.; Poinescu, I. C. *Journal of Thermal Analysis* **1988**, 34, (1), 311-317.
 73. Zulfiqar, S.; Piracha, A.; Masud, K. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 52, (1), 89-93.
 74. Zulfiqar, S.; Masud, K.; Piracha, A.; McNeill, I. C. *Polymer Degradation and Stability* **1997**, 55, (3), 257-263.
 75. Hetper, J.; Sobera, M. *Journal of Chromatography A* **1999**, 833, (2), 277-281.
 76. Cohen, Y.; Aizenshtat, Z. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1992**, 22, (3), 153-178.
 77. Prókai, L. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1987**, 12, (3-4), 265-273.
 78. Jiang, H.; Wang, J.; Wu, S.; Yuan, Z.; Hu, Z.; Wu, R.; Liu, Q. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, (8), 1527-1533.
 79. Trick, K. A.; Saliba, T. E. *Carbon* **1995**, 33, (11), 1509-1515.
 80. Blazso, M.; Tóth, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1991**, 19, 251-263.
 81. Blazsó, M.; Tóth, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1986**, 10, (1), 41-50.
 82. Zulaica, J.; Guiochon, G. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, 4, (8), 567-572.
 83. Wang, J.; Jiang, H.; Jiang, N. *Thermochimica Acta* **2009**, 496, (1-2), 136-142.
 84. Leidl, M.; Schwarzwinger, C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, 74, (1-2), 200-203.
 85. Anderson, I. H.; Cawley, M.; Steedman, W. *British Polymer Journal* **1971**, 3, (2), 86-92.
 86. Georges Guiochon, C. L. G. *Review of Scientific Instruments* **1990**, 61, (11), 3317-3339.
 87. Budzikiewicz, H. *Massenspektrometrie*, 6.Auflage.; Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
 88. Dürrstein, S. H. *Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen durch zeitaufgelöste Massenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2009**.
 89. Budzikiewicz, H. *Massenspektrometrie*, 3.Auflage.; Wiley-VCH, Weinheim **1992**.
 90. Heidenreich, A. *Methodenentwicklung zur Charakterisierung und Quantifizierung von kosmetiktypischen Polymeren mittels Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Hamburg **2005**.
 91. Murray, K. K.; Boyd, R. K.; Eberlin, M. N.; Langley, G. J.; Li, L.; Naito, Y. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, 85, (7), 1515-1609.
 92. Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3.Auflage.; Wiley-VCH, **1999**.
 93. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7.Auflage.; Thieme, Stuttgart **2005**.
 94. Malz, F. *Quantitative NMR-Spektroskopie als Referenzverfahren in der analytischen Chemie*. Dissertation, Humboldt Universität zu Berlin **2003**.
 95. Pasch, H.; Trathnigg, B. *HPLC of Polymers*, Springer, Heidelberg **1999**.
 96. Schwedt, G. *Analytische Chemie*, 2.Auflage.; Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
 97. Czech, Z. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, 101, 309-313.
 98. Bertini, F.; Audisio, G.; Zuev, V. V. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 89, (2), 233-239.
 99. Kaminsky, W.; Franck, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1991**, 19, 311-318.
 100. MacCallum, J. R. *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, 83, (1), 137-147.
 101. Chiantore, O.; Luda di Cortemiglia, M. P.; Guaita, M. *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 24, (2), 113-126.
 102. Kashiwagi, T.; Inabi, A.; Hamins, A. *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 26, (2), 161-184.
 103. Predel, M. *Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS*. Dissertation, Universität Hamburg **2000**.
 104. Grause, G. *Chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat und Polymethylmethacrylat*. Dissertation, Universität Hamburg **2003**.
 105. Manring, L. E. *Macromolecules* **1991**, 24, (11), 3304-3309.
 106. Cameron, G. G.; Kane, D. R. *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, 109, (1), 194-203.
 107. Grassie, N.; Speakman, J. G. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, 9, (4), 919-929.
 108. Grassie, N.; Speakman, J. G.; Davis, T. I. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, 9, (4), 931-948.
 109. Wang, F. C.-Y. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, 71, (1), 83-106.
 110. Cameron, G. G.; Kane, D. R. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, 113, (1), 75-84.
 111. Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (25), 8331-8335.
 112. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*, 4.Auflage.; Wiley, **1999**.
 113. Manders, B. G.; Smulders, W.; Aerds, A. M.; van Herk, A. M. *Macromolecules* **1997**, 30, (2), 322-323.
 114. Gjøs, N.; Urdal, K.; Ruyter, I. E.; Sjøvik, I. J. *Analytica Chimica Acta* **1983**, 149, 87-99.
 115. Learner, T. J. S. *Analysis of Modern Paints*, Getty Publications, Los Angeles **2004**.
 116. Hübschmann, H.-J. *Handbook of GC/MS*, 2.Auflage.; Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
-

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, 10. März 2014

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.